

# **Untersuchungen zur Zerstäubung von Festkörperoberflächen durch keV- und GeV-Ionenbeschuss mit Hilfe von lasergestützter Flugzeit-Massenspektrometrie**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der Fakultät für Physik  
der Universität Duisburg-Essen**

von

**Lars Breuer**

geb. in Essen

14. Januar 2015



1. Gutachter: Prof. Dr. A. Wucher
2. Gutachterin: Prof. Dr. C. Trautmann

Datum der Disputation: 27. Februar 2015





## Abstract

Secondary Ion Mass Spectrometry is a widely spread technique for chemical analysis of surfaces. For this purpose, secondary ions sputtered by particle bombardment of the surface are analyzed by mass spectrometry techniques. The probability for a sputtered particle to leave the surface as an ion, called ionization probability, is the crucial parameter in such an experiment because it is directly connected to the detection probability. Nevertheless, the process of ion formation in sputtering is hardly understood today. Existing models predict dependencies for the emission process and for the surface temperature of the electronic subsystem. However only for very special systems as clean metals predictions on the ionization probability in sputtering can be given. The ionization probabilities of sputtered organic molecules, which are interesting for technical, biological and pharmaceutical applications, are nearly unknown.

First comparative measurements of the ionization probability in collisional dominated sputtering due to keV ion bombardment and in electronic sputtering due to swift heavy ion bombardment with kinetic energies up to several MeV/amu will be presented in this thesis.

For studies on sputtered molecules, methods are desirable which are able to provide conversion of intact molecules into the vapor phase. Therefore the emission process in sputtering has to be shifted from collisional dominated linear cascade sputtering towards spike emission. This can be done by the use of cluster projectiles with several keV of kinetic energy as primary particles or by increasing the primary ion energy up to some MeV/amu, so that sputtering occurs due to electronic excitation and direct collisions are less important.

The aim of this thesis is to improve the knowledge about the ion formation process in sputtering by determining ionization probabilities of sputtered particles in MeV/amu bombardment. New experimental methods, optimized for the use of a particle accelerator as primary ion source and for efficient use of its limited beam time are presented.

In a comparative study two in principle different laser post-ionization methods are proofed to be trustworthy.

By combining VUV single photon-ionization and MeV-ToF-SIMS sputtered secondary neutrals are analyzed by MeV-ToF-SNMS for the first time. In the case of dynamically sputter cleaned metal surfaces, values on the ionization probabilities of electronic sputtered particles are given relatively to those obtained from collisional dominated sputtering processes. Although these processes involve completely different excitation and emission processes, the ionization probabilities are found to be in the same order of magnitude.

It is shown that sputtered neutrals and ions of organic molecules can be detected by the experimental set-up. The dependence of the ion induced fragmentation is investigated regarding the sputtering process, whereat the MeV/amu bombardment of the organic molecules showed the lowest fragmentation due to the naturally spike dominated particle emission.

Potassium bromide is examined as an example for ionic crystals. The ionization scheme for this system is identified to be chemi-ionization and it is shown that some particles are almost exclusively emitted as secondary neutrals. That's why they can be detected aided by post-ionization only.



## Kurzfassung

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie ist eine weitverbreitete Technik zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen, bei der die Oberfläche eines Festkörpers mit Ionen beschossen und die zerstäubten Sekundärionen massenspektrometrisch analysiert werden. Ein entscheidender Parameter bei dieser Analyse ist die Wahrscheinlichkeit, mit der ein zerstäubtes Teilchen als Ion vorliegt, die sogenannte Ionisierungswahrscheinlichkeit, welche direkt mit der Detektionswahrscheinlichkeit verknüpft ist. Allerdings ist der Prozess der Sekundärionenbildung bis heute noch nicht abschließend verstanden. Die bestehenden Modelle sagen eine Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit vom Emissionsprozess und der elektronischen Anregung an der Oberfläche voraus, wobei bisher nur Vorhersagen für Spezialfälle wie der Ionenbildung bei der Zerstäubung von hochreinen Metallen getroffen werden können. Über die Ionisierungswahrscheinlichkeiten zerstäubter organischer Moleküle, deren Nachweis für viele Anwendungen aus dem Bereich der Technik, Biologie und Pharmazie von großem Interesse ist, ist bisher nahezu nichts bekannt.

In dieser Dissertation werden erste vergleichende Messungen der Ionisationswahrscheinlichkeit von stoßdominierten Zerstäubungsprozessen aufgrund von keV-Ionenbeschuss und von elektronischer Anregung dominierte Zerstäubung durch MeV/amu-Beschuss präsentiert.

Für Untersuchungen von zerstäubten Molekülen werden Verfahren gesucht, welche in der Lage sind, diese als intakte Moleküle in die Gasphase zu überführen. Zu diesem Zweck muss der Zerstäubungsprozess von einer stoßdominierten zu einer Spike-artigen Zerstäubung verschoben werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von Cluster-Projektilen mit kinetischen Energien von einigen keV, eine andere der Übergang zu hohen Primärionen-Energien bis zu einigen MeV/amu, bei denen direkte Stöße zwischen Projektil und Festkörperatomen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen.

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch die erstmalige Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten für durch MeV/amu-Beschuss zerstäubte Teilchen, einen Beitrag auf dem Weg zum Verständnis der Ionenbildung bei der Zerstäubung zu leisten. Es werden neue experimentelle Verfahren vorgestellt, welche optimiert sind für die Nutzung eines Teilchenbeschleunigers als Primärionenquelle und eine effiziente Nutzung der begrenzten Strahlzeit ermöglichen.

Durch Vergleichsmessungen wird die Vertrauenswürdigkeit zweier grundlegend verschiedener Laser-Nachionisationsmethoden bewiesen.

Die Kombination von MeV-ToF-SIMS und VUV-Einphotonennachionisation ermöglicht erstmals die Analyse zerstäubter Neutralteilchen mit Hilfe der MeV-ToF-SNMS. Für dynamisch durch Ionenbeschuss gereinigte Metalloberflächen werden relative Ionisierungswahrscheinlichkeiten von unter „Electronic Sputtering“-Bedingungen zerstäubten Teilchen bezogen auf solche, welche durch stoßdominierte Zerstäubung emittiert wurden, angegeben. Trotz grundlegend verschiedener Emissions- und Anregungs-Prozesse liegen die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für beide Beschussbedingungen in der gleichen Größenordnung.

Für organische Moleküle wird die Möglichkeit des Nachweises zerstäubter Ionen und Neutralteilchen präsentiert und der Einfluss der Beschussbedingungen auf deren Fragmentierung untersucht, wobei der Beschuss mit MeV/amu-Ionen die geringste Fragmentierung aufgrund der aus der Natur der Anregung bedingten Spike-artigen Emission aufweist.

Im Falle von ionischen Kristallen wird am Beispiel von Kalium-Bromid das Ionisationsschema als Chemi-Ionisation identifiziert und gezeigt, dass einige stabil emittierte Teilchen nahezu ausschließlich als Neutralteilchen emittiert werden und somit nur mit Hilfe der Laser-Nachionisation nachgewiesen werden können.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>19</b>
2.1	Zerstäubung von Festkörperoberflächen . . . . .	20
2.1.1	Nuclear Sputtering . . . . .	22
2.1.2	Electronic Sputtering . . . . .	28
2.2	Bildung von Sekundärionen . . . . .	32
2.2.1	Das Substratanregungs-Modell . . . . .	33
2.2.2	Nicht-adiabatisches Modell . . . . .	35
2.2.3	Chemische Ionisation . . . . .	35
2.3	Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS . . . . .	37
2.4	Laser-gestützte Nachionisation . . . . .	40
2.4.1	Fokussierung von Laserstrahlen . . . . .	41
2.4.2	Einphotonen-Ionisation . . . . .	42
2.4.3	Hochfeld-Ionisation . . . . .	44
2.5	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie - SNMS . . . . .	47
2.6	Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>55</b>
3.1	Das Bio-ToF . . . . .	56
3.1.1	Das Bio-ToF in Duisburg . . . . .	56
3.1.2	Das Bio-ToF an der Pennsylvania State University . . . . .	67
3.2	Das MeV-ToF . . . . .	69
3.2.1	Nicht dem Strahl ausgesetzter Strang . . . . .	70
3.2.2	Dem Strahl ausgesetzter Strang . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern</b>	<b>77</b>
4.1	Messungen am Bio-ToF in Duisburg . . . . .	79
4.2	Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University . . . . .	83
4.2.1	Sättigungsverhalten der Indium-Kohlenstoff-Cluster unter SPI-Bedingungen . . . . .	88
4.2.2	Häufigkeitsverteilung der zerstäubten Indium-Cluster . . . . .	91
4.2.3	Häufigkeitsverteilung der Indiumkarbid-Cluster . . . . .	94
4.2.4	Fazit . . . . .	99

<b>5</b>	<b>MeV-SIMS/SNMS</b>	<b>101</b>
5.1	Justage des Experiments - Einstellen des Beschleuniger-Strahls . .	103
5.2	Messmethode . . . . .	105
5.2.1	Timing des Experiments - Die Interleaved Extraction-Methode	105
5.2.2	Auswirkungen auf das Messsignal durch die „Interleaved Extraction“-Technik . . . . .	110
5.2.3	Bestimmung des Stromverlaufes innerhalb eines Beschleu- nigerpulses - Das Pulse-Mapping . . . . .	113
5.2.4	Verhinderung der Bildung von Oberflächenkontaminatio- nen - Die Interleaved Sputtering-Methode . . . . .	119
5.3	Metalle . . . . .	121
5.3.1	Molybdän . . . . .	121
5.3.2	Indium . . . . .	128
5.3.3	Silber . . . . .	137
5.3.4	Fazit . . . . .	145
5.4	Organische Moleküle . . . . .	147
5.4.1	Irganox . . . . .	148
5.4.2	Coronen . . . . .	154
5.4.3	Fazit . . . . .	162
5.5	Ionische Kristalle . . . . .	163
5.5.1	Kaliumbromid . . . . .	165
5.5.2	Fazit . . . . .	170
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>171</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>175</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>177</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>189</b>
A.1	Das Spektrometer als teilweise gefüllter Kondensator . . . . .	189
A.2	Übersicht über den M-Zweig . . . . .	192
A.3	Vakuum-System des MeV-ToFs am M-Zweig der GSI . . . . .	193
A.4	Drahtnetz-Detektor an der GSI . . . . .	194
A.5	Beschaltung des Experiments - „Interleaved Extraction“ . . . . .	195
A.6	Beschaltung des Experiments - „Interleaved Extracion“ und „Inter- leaved Sputtering“ . . . . .	196
A.7	Verbindung zwischen dem Messcontainer und Cave . . . . .	197

# Abkürzungen

**AFM** Atomic Force Microscope, Rasterkraft Mikroskop

**ERDA** Elastic Recoil Detection Analysis

**GSI** GSI Helmholtzzentrum für Schwerionen-Forschung

**HKR** Main Control Room, Hauptkontrollraum

**IR** Infrared, Infrarot

**LEED** Low Energy Electron Diffraction, Niederenergetische Ionen-Beugung

**MCP** Micro Channel Plate, Mikro-Kanal-Platte

**MPI** Multi Photon Ionization, Mehrphotonen Ionisation

**RBS** Rutherford Back-Scattering, Rutherford Rückstreuung

**SEM** Scanning Electron Microscope, Raster Elektronen Mikroskop

**SFI** Strong Field Ionization, Hochfeld Ionisation

**SHI** Swift Heavy Ions, Schnelle Schwere Ionen

**SIMS** Secondary Ion Mass Spectrometry, Sekundärionen-Massenspektrometrie

**SNMS** Secondary Neutral Mass Spectrometry, Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

**SPI** Single Photon Ionization, Einphotonen Ionisation

**STM** Scanning Tunneling Microscope, Rastertunnel Mikroskop

**UPS** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Ultraviolett Photoelektron Spektroskopie

**VUV** Vacuum Ultraviolet, Vakuum-Ultraviolett

**XPS** X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen Photoelektronen Spektroskopie





# 1 Einleitung

Nahezu alle direkt zugänglichen Eigenschaften eines Festkörpers, wie z.B. seine Farbe, sein Reflexionsverhalten oder seine Rauigkeit, werden durch die chemische und physikalische Beschaffenheit seiner Oberfläche bestimmt. Daher ist die Analyse von Festkörperoberflächen sowohl in der Industrie als auch in der Grundlagenforschung Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Physiker haben aus diesem Grund verschiedenste experimentelle Methoden zur Untersuchung der Festkörperoberfläche entwickelt. So wurden Verfahren wie die Rastersondenmikroskopie [1, 2] geschaffen, welche sogar einzelne Atome und deren Bindungen untereinander an der Oberfläche sichtbar machen können[3].

Von großem Interesse ist die chemische Zusammensetzung von Festkörperoberflächen, da sie deren Wechselwirkung mit der Umgebung bestimmen und unter anderem die Beständigkeit der Oberfläche gegenüber Chemikalien festlegt.

Zur chemischen Analyse von Oberflächen wurden verschiedene zerstörungsfreie und nicht zerstörungsfreie Verfahren entwickelt. Zu den zerstörungsfreien Methoden zählen unter anderem Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie<sup>1</sup> (XPS)[4–6] und Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)[5, 6] mit denen jeweils durch den lichtelektrischen Effekt[7] aus der Oberfläche ausgelöste Elektronen spektroskopiert werden können. In diesem Zusammenhang ist auch die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) [5, 8] zu nennen, bei welcher der Auger-Effekt ausgenutzt wird, um nur ein paar Methoden aufzuzählen.

Diese Verfahren bieten jedoch alle nur die Möglichkeit, die Oberfläche bezüglich der in ihr enthaltenen Elemente und deren Bindungen untereinander zu untersuchen. Sie sind nicht in der Lage, komplette Moleküle als solche direkt zu detektieren. Eine Möglichkeit um Moleküle oder Cluster direkt nachzuweisen bietet die Überführung der Oberflächenatome, -moleküle oder -cluster in die Gasphase und die anschließende Analyse der ausgelösten Teilchen mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden [9–16].

Ein simples Verdampfen des Festkörpers kommt nicht in Frage, da aufgrund des Schmelzens sämtliche Lagen durchmischt würden. Dadurch gingen die Information über die Tiefe, aus welcher die in die Gasphase überführten Teilchen stammen, verloren. Um Teilchen speziell aus den oberen Lagen des Festkörpers zu extrahieren, bietet sich der Beschuss der Oberfläche durch Teilchen, vorzugsweise Ionen, an.

---

<sup>1</sup>Diese Technik wird auch als ESCA, von engl. “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“, bezeichnet.

## 1 Einleitung

Beim Beschuss einer Oberfläche mit Ionen tritt das Ion in den Festkörper ein und dissipiert dort seine eingebrachte Energie. Die eingebrachte Energie kann potentieller oder kinetischer Natur sein, gegeben durch den Anregungs- und Ionisationszustand beziehungsweise die Geschwindigkeit des Projektils. Durch den Energieübertrag an den Festkörper kommt es an der Oberfläche und im Festkörper zu Modifikationen. Neben der Erzeugung von Defekten, bis hin zur vollständigen Amorphisierung des Festkörpers entlang der Ionentrajektorie, werden auch Teilchen von der Oberfläche in die Gasphase emittiert. Diese Emission von Teilchen in die Gasphase als direkte Folge des Ionenbeschusses wird als Zerstäubung oder auch als Sputtering bezeichnet.

Diese Effekte werden sich in der Industrie und der Forschung zu den verschiedensten Zwecken zu Nutze gemacht. Mit Hilfe von hochfokussierten Ionenstrahlen (FIB engl. Focused Ion Beam) lassen sich Modifikationen auf der Nanoskala erzeugen, miniaturisierte Bauteile erstellen, Leiterbahnen schreiben, oder durch Ionenimplantation spezifische Dotierprofile in Halbleitern erzeugen. Darüber hinaus lassen sich die Modifikationen, die Ionen mit kinetischen Energien im Bereich von einigen MeV/u im Festkörper erzeugen, nutzen, um Nanodrähte oder Nanomembranen aus deren Spuren mit chemischen Verfahren zu ätzen.

Eine wichtige Anwendung des Beschusses von Oberflächen mit Ionen ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS). Bei dieser Technik wird die Oberfläche des Festkörpers mit Ionen oder Clusterionen mit kinetischen Energien von einigen zehn keV beschossen und die von der Oberfläche zerstäubten Teilchen mit Hilfe von Massenspektrometern analysiert. Häufig werden zu diesem Zweck Flugzeit-Massenspektrometer verwendet, da diese eine hohe Massenauflösung in Verbindung mit einem nach oben praktisch unbegrenzten Massenbereich bieten. Ein entscheidender Vorteil ist, dass diese Spektrometer eine parallele Analyse aller Massen und dadurch eine hocheffiziente Auswertung der zerstäubten Teilchen ermöglichen. Im Gegensatz dazu ermöglichen andere Massenfilter, wie z.B. Sektorfeld- oder Quadrupol-Massenspektrometer, nur eine sequentielle Analyse der zerstäubten Teilchen und sind daher für den effizienten Nachweis – vor allem molekularer Teilchen – weniger gut geeignet. Die Möglichkeit einer parallelen Detektion ist für die Analyse von komplexen Probenzusammensetzungen – wie es bei organischen Molekülen oft der Fall ist – dahingehend wichtig, dass bei der Analyse häufig mehrere Massenpeaks gleichzeitig beobachtet werden müssen. Der Grund dafür liegt in der durch den Beschuss der Oberfläche mit Teilchen induzierten Fragmentierung der Moleküle, was zu typischen „Fingerprint-Spektren“ führt.

Mit Hilfe dieser Technik lassen sich durch die zur Verfügung stehenden hochfokussierenden Ionenquellen ganze chemische Karten von Oberflächen erstellen. Wird diese Technik mit einem steten Abtrag von Ionen kombiniert, lassen sich so auch 3D-Tiefenprofile der vorliegenden Probe erstellen, bei denen der Ionenstrahl einen immer tiefer werdenden Krater in die Oberfläche gräbt.

Jedoch können mit der SIMS-Technik nur Teilchen analysiert werden, die eine elektrische Ladung aufweisen, also als Ion aus der Oberfläche emittiert werden.

Der Anteil an emittierten Ionen im Fluss der zerstäubten Teilchen ist allerdings meist verschwindend gering. Außerdem hängt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen die Oberfläche als Ion verlässt – im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Ionisierungswahrscheinlichkeit bezeichnet – von einer Vielzahl an Parametern ab. So ist diese Größe nicht nur von der Geschwindigkeit und der Art des Projektils, sondern vielmehr von der chemischen Umgebung („Matrix“) abhängig, in welche die zerstäubten Teilchen eingebettet sind. So ist zum Beispiel bei der Analyse einer oxidierten Tantal-Oberfläche das Signal der positiven Tantal-Ionen innerhalb der Oxidschicht erheblich größer als im nicht oxidierten Bereich der Probe, obwohl dort die Tantal-Konzentration höher ist. Solche Effekte werden als Matrix-Effekte bezeichnet und machen die Interpretation von SIMS-Spektren zu einem komplexen Problem. Aus diesem Grund ist ein gutes Verständnis der Bildung von Sekundärionen unter Ionenbeschuss nötig, welches bis heute noch nicht endgültig besteht und Gegenstand aktueller Forschung ist [17].

Aus experimentellen Messungen sind die Ionisierungswahrscheinlichkeiten  $\alpha^\pm$  für verschiedene Metalle und Halbleiter bekannt und sind für saubere Oberflächen ohne Adsorbate oder Verunreinigungen im Allgemeinen sehr viel kleiner als 1 [18]<sup>2</sup>. Verunreinigungen der Oberfläche mit elektropositiven (z.B. Alkali-Metalle) oder elektronegativen (z.B. Sauerstoff, Fluor oder Chlor) Elementen führen zu einer Variation der Ionisierungswahrscheinlichkeit um mehrere Größenordnungen [18]. Neben derartigen chemischen Variationen treten bei der Analyse von Metall- und Halbleiterclustern ebenfalls Variationen der Ionisierungswahrscheinlichkeiten um mehrere Größenordnungen auf. Experimentell kann ein Anstieg der Ionisierungswahrscheinlichkeit mit steigender Anzahl an Atomen im Cluster gefunden werden. Im Gegensatz zu Metall- und Halbleiterclustern, welche als Modellmoleküle verwendet werden, ist über die Ionisierungswahrscheinlichkeiten bei zerstäubten organischen Molekülen nahezu nichts bekannt [19].

Eine Möglichkeit, die Problematik des Matrix-Effekts zu umgehen, stellt die nachträgliche Ionisation der zerstäubten Teilchen dar. Die Ionisation findet in diesem Fall nicht wie bei der Zerstäubung direkt an der Oberfläche statt, sondern in dem Volumen zwischen Probe und Eintrittsöffnung in das Spektrometer. Da hier die Ionisation, auf atomarer Skala, weit oberhalb der Oberfläche und lange nach der Zerstäubung stattfindet, ist die Nachionisation vollständig vom Emissionsprozess der Teilchen entkoppelt. Zu diesem Zweck können verschiedene Methoden, wie Elektronenstoß-Ionisation mit Hilfe eines Elektronenstrahls oder in einem Plasma verwendet werden. Jedoch haben sich Laser als das ideale Hilfsmittel zur Nachionisation herausgestellt, da gepulste Laser in der Lage sind Photonendichten zu erreichen, mit denen es möglich ist den Photoionisationsprozess in die Sättigung zu treiben. Somit lassen sich Nachionisationseffizienzen von annähernd

---

<sup>2</sup>Bei der Bildung von positiven Ionen bilden die Alkali und Erdalkali-Metalle Ausnahmen. So ist zum Beispiel die Ionisierungswahrscheinlichkeit von Natrium nahe 1. Bei den negativen Ionen stellen die Halogene eine derartige Ausnahme dar.

## 1 Einleitung

100% erreichen. Bei der Verwendung von geladenen Teilchen (Elektronen) zur Nachionisation ist eine derartige Sättigung auf Grund der Raumladungsbegrenzung nicht zu realisieren. Photonen tragen keine Ladung und sind somit dieser Begrenzung nicht unterworfen.

Allerdings verkompliziert die Anwendung gepulster, intensiver Laserstrahlung das Experiment erheblich und bringt neue Problematiken, wie einen komplexeren zeitlichen Ablauf des Experiments, mit sich, was diese Technik für die Industrie zunächst uninteressant macht. Jedoch eignet sie sich hervorragend, um im Bereich der Grundlagenforschung mehr über die Ionisierungswahrscheinlichkeit beim Zerstäubungsprozess zu lernen. Eine wichtige Information bei solchen Experimenten mit Nachionisation ist der Einfluss der verwendeten Nachionisationsmethode. Die Frage, in wie weit das Nachionisations-Schema Einfluss auf das Messergebnis hat, muss für solche Experimente diskutiert werden.

Je nach theoretischem Modell zur Sekundärionenbildung ist die durch den Projektileinschlag ausgelöste temporale Anregung des Festkörpers und damit der Energieübertrag an die Festkörperelektronen ein entscheidender Faktor bei der Bildung eines Ions während des Zerstäubungsprozesses. Zu diesem Zweck sind Untersuchungen zum Einfluss der elektronischen Anregung beim Festkörperbeschuss von entscheidender Bedeutung für ein besseres Verständnis der Sekundärionenbildung.

Trifft das Projektil auf die Oberfläche des Festkörpers und dringt in diesen ein, so stehen zwei Energieverlustkanäle zur Verfügung, welche zu einer Abbremsung des Projektils führen. Zum einen kann das Projektil durch Stöße seine kinetische Energie an die Festkörperatome abgeben, was als *Nuclear Stopping* bezeichnet wird. Zum anderen kann das Projektil seine kinetische Energie an die Festkörperelektronen übertragen. Dieser Prozess wird *Electronic Stopping* genannt. Im Bereich von kinetischen Energien des Projektils von einigen hundert keV ist der direkte Energieübertrag durch das Projektil an die Festkörperatome maximal und der direkte Übertrag an die Festkörperelektronen etwa zwei Größenordnungen geringer. Erhöht man die Projektilenergie weiter, so nimmt der direkte Energieübertrag an die Festkörperatome immer weiter ab und der Beitrag des Energieübertrags an die Elektronen nimmt weiter zu bis zu einem Maximum um Projektilenergien von ca. 5 MeV/u.

Es konnten bereits einige Gruppen zeigen, dass eine Zerstäubung der Oberfläche bei diesen Projektilenergien möglich ist und im Bereich von einigen MeV einen sanften Emissionsprozess mit verminderter Fragmentierung für organische Moleküle darstellt [20–22]. Jedoch gibt es keinerlei Studien zur Ionisierungswahrscheinlichkeit der zerstäubten Teilchen in diesen Energiebereichen.

Zwar konnten bereits Experimente durchgeführt werden, bei denen Sekundärionenspektren aufgenommen wurden [23–25] und gleichzeitig mit Hilfe von sogenannten Catcher-Folien das zerstäubte Material aufgefangen wurde, jedoch lässt sich so nur der Anteil der als Ion zerstäubten Teilchen zur Gesamtzahl der zerstäubten Elemente bestimmen. Hieraus lässt sich eine mittlere Ionisierungswahr-

scheinlichkeit des zerstäubten Materials bestimmen. Das primäre Ziel dieser Arbeit ist es nun über diesen Ansatz hinaus zu gehen und erstmalig massenaufgelöste Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter MeV/u zu bestimmen.

Als erster Schritt in diese Richtung wird daher der Aufbau und die Inbetriebnahme eines Experiments beschrieben, welches die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit von zerstäubten Teilchen unter MeV/u-Beschuss ermöglicht.

Zusätzlich wird der Einfluss des verwendeten Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern diskutiert. Zu diesem Zweck wurden die von einer Indium-Oberfläche unter 20keV  $C_{60}^+$ -Beschuss emittierten Ionen und Neutralteilchen untersucht. Als Nachionisationsverfahren dienten sowohl die Einphotonenionisation (SPI, engl. Single Photon Ionization), bei der ein hochenergetisches Photon zur Nachionisation genutzt wird, als auch die Ionisation in hohen elektrischen Feldern. Bei der Hochfeldionisation (SFI, engl. Strong Field Ionization) werden durch extrem kurze und intensive Infrarot-Laserpulse elektrische Felder erzeugt, welche vergleichbar mit dem Kernpotential der zerstäubten Teilchen sind. Diese beiden Verfahren stellen eine vielversprechende Methode zur Nachionisation von zerstäubten Molekülen und Clustern dar, da sie beide eine sanfte Methode zur Nachionisation darstellen und speziesunabhängig sind[26].

Im folgenden Kapitel (2) werden zunächst die physikalischen Grundlagen, welche den Prozessen der Zerstäubung und Ionenbildung zugrunde liegen, erläutert. Im Anschluss (Kapitel 3) wird der experimentelle Aufbau, der in dieser Arbeit verwendeten Anlagen beschrieben. In Kapitel 4 wird am Beispiel der Zerstäubung von Indium-Clustern der Einfluss des Nachionisationsverfahrens diskutiert. Als erster Schritt zur Messung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten von zerstäubten Atomen und Molekülen mit effizienter und fragmentierungsarmer Nachionisation wird hier die Bildung von Indium-Clustern und zum Übergang zu organischen Molekülen die Bildung von Indium-Karbid-Clustern behandelt. Diese Cluster eignen sich ideal als Modellmoleküle, da sie mit weit variierender Größe zerstäubt werden.

Als zweiter Schritt wird die Implementierung eines Experiments am Teilchenbeschleuniger der GSI vorgestellt. Dieses Experiment dient der Untersuchung des Einflusses des Zerstäubungsmechanismus auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Es werden neu entwickelte, speziell an die Herausforderungen eines Experiments an einer solchen Großanlage angepasste experimentelle Methoden präsentiert und deren Einfluss auf die Messergebnisse diskutiert. Erste Messungen mit Hilfe des Experiments zur Untersuchung der zerstäubten Teilchen mit hochenergetischen Ionen und die erstmalige Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter diesen Bedingungen werden in Kapitel 5 diskutiert. Abschließend werden die zentralen Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst (6) und ein Ausblick für zukünftige Experimente gegeben (Kapitel 7).



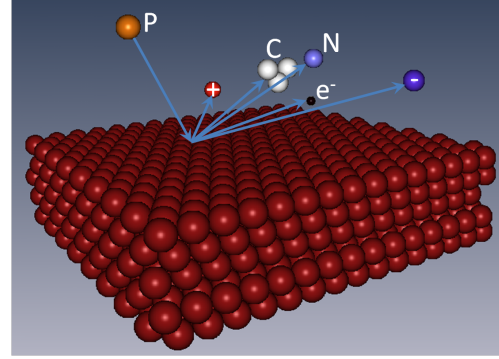
## 2 Grundlagen

<b>2.1</b>	<b>Zerstäubung von Festkörperoberflächen . . . . .</b>	<b>20</b>
2.1.1	Nuclear Sputtering . . . . .	22
	Zerstäubung im Regime der linearen Stoßkaskade . . .	23
	Zerstäubung im Spike-Regime . . . . .	25
2.1.2	Electronic Sputtering . . . . .	28
<b>2.2</b>	<b>Bildung von Sekundärionen . . . . .</b>	<b>32</b>
2.2.1	Das Substratanregungs-Modell . . . . .	33
2.2.2	Nicht-adiabatisches Modell . . . . .	35
2.2.3	Chemische Ionisation . . . . .	35
<b>2.3</b>	<b>Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS . . . . .</b>	<b>37</b>
<b>2.4</b>	<b>Laser-gestützte Nachionisation . . . . .</b>	<b>40</b>
2.4.1	Fokussierung von Laserstrahlen . . . . .	41
2.4.2	Einphotonen-Ionisation . . . . .	42
2.4.3	Hochfeld-Ionisation . . . . .	44
<b>2.5</b>	<b>Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie - SNMS</b>	<b>47</b>
<b>2.6</b>	<b>Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit . . .</b>	<b>49</b>

In diesem Kapitel werden die theoretischen Hintergründe der Sekundärionen-(SIMS) und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) beschrieben. Diese bestehen aus der Zerstäubung von Oberflächen durch Ionenbeschuss mit atomaren Ionen mit kinetischen Energien im Bereich von einigen keV bis zu einigen MeV/u, sowie mit Cluster-Ionen mit einigen zehn keV. Anschließend werden Modelle zur Bildung von zerstäubten Ionen, welche als Sekundärionen bezeichnet werden, diskutiert. Abschließend wird der physikalische Hintergrund der laser-gestützten Nachionisation der zerstäubten Teilchen und die Anwendung im Rahmen der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie erläutert.

## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

Beim Beschuss von Festkörperoberflächen mit geladenen Teilchen (Primärionen) kommt es zur Wechselwirkung der Primärionen mit den Festkörperatomen und -elektronen. Bei dieser Wechselwirkung wird die kinetische Energie und die potentielle Energie des Primärions an das nukleare und elektronische System des Festkörpers dissipiert. Infolge des Energieübertrags auf den Festkörper kann es zur Emission von Teilchen aus der Festkörperoberfläche kommen. Im Einzelnen handelt es sich bei den emittierten Teilchen um Atome, Moleküle und Cluster, welche sowohl als Neutralteilchen als auch als Ionen emittiert werden können, und Elektronen (Abbildung (2.1)). Die Behandlung der Wechselwirkung der Primärionen mit dem nuklearen und dem elektronischen System lässt sich in erster Näherung als unabhängig voneinander betrachten. Somit lassen sich die Anteile des Energieverlustes des Primärions pro durchlaufener Wegstrecke in einen nuklearen Anteil  $(dE/dx)_n$  und einen elektronischen Anteil  $(dE/dx)_e$  zerlegen, die unabhängig voneinander behandelt werden können [28]. Die Summe aus beiden Anteilen,



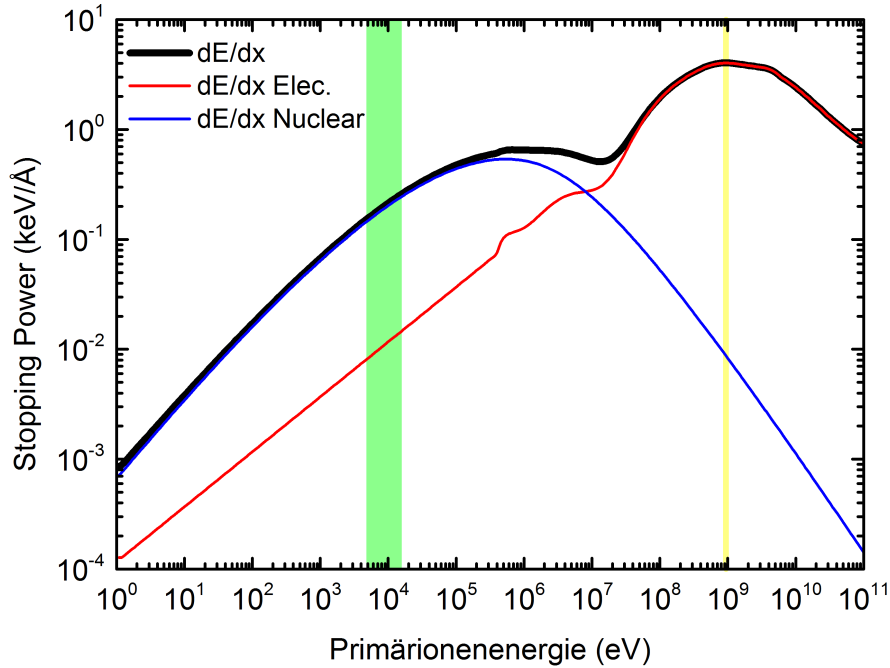
**Abbildung 2.1:** Durch den Energieübertrag vom Primärion (P) auf den Festkörper kommt es zur Emission von Neutralteilchen (N), positiv (+) und negativ (-) geladenen Ionen, Clustern (C) oder Elektronen ( $e^-$ ) [27].

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_n + \left( \frac{dE}{dx} \right)_e, \quad (2.1)$$

wird als „Stopping-Power“ und die Anteile  $(dE/dx)_n$  und  $(dE/dx)_e$  als „Nuclear Stopping“ bzw. „Electronic Stopping“ bezeichnet. Der Energieübertrag an das nukleare System des Festkörpers erfolgt überwiegend durch elastische Stöße der Primärionen mit den Festkörperatomen, wobei der Energieübertrag an das elektronische System als kontinuierliche Reibung der Primärionen an den Festkörperelektronen und durch singuläre harte, inelastische Stöße, beschrieben werden kann. Bei einem solchen Stoß nähern sich zwei Teilchen derart nah an, dass ihre Energieniveaus überlappen und Elektronen in einem angeregten Zustand zurückbleiben können, wenn die Teilchen sich wieder voneinander entfernen. Genauere Beschreibungen dieser Vorgänge finden sich unter anderem in [29–32].

Abbildung (2.2) zeigt den Verlauf der „Stopping Power“ in Abhängigkeit von der Projektilenergie für den Beschuss von Indium mit  $^{197}\text{Au}$ -Projektilen, welche mit Hilfe des Softwarepaketes *SRIM* berechnet wurden [33]. Im Bereich niedriger





**Abbildung 2.2:** Stopping Power für den Beschuss einer Indium-Probe mit Gold-Ionen. Als gelbe Linie ist die Energie markiert, bei der die Experimente an der GSI durchgeführt wurden. Grün markiert ist der Energiebereich in welchem *Samartsev et al.* Experimente zur Bildung von Indium-Clustern bei der Zerstäubung durchgeführt haben [34, 35].

Energien bis etwa  $10^6$  eV überwiegt der Energieverlust an das nukleare System. Ab etwa dieser Energie nimmt der Anteil des Nuclear Stoppings kontinuierlich ab, der Anteil des Electronic Stoppings jedoch kontinuierlich zu, bis das Maximum der Stopping Power erreicht wird. Dieses Maximum wird auch als Bragg-Peak bezeichnet.

Als gelbe Linie ist in dieser Abbildung diejenige kinetische Energie markiert, bei welcher, die in Kapitel 5 diskutierten Experimente, durchgeführt wurden. In diesem Energiebereich dominiert das Electronic Stopping deutlich den Energieverlust der Primärionen. Der „Nuclear Stopping“-Anteil beträgt lediglich 1% des „Electronic Stoppings“. Als grüner Bereich ist der Energiebereich markiert, in welchem *Samartsev et al.* bereits zuvor Experimente zur Bildung von Indium-Clustern und deren Ionisierungswahrscheinlichkeiten durchgeführt haben [34, 35]. Dieser Bereich wird dominiert vom „Nuclear Stopping“ und das „Electronic Stopping“ spielt eine untergeordnete Rolle.

Die bei hohen Energien des Primärions in das elektronische System eingebrachte Energie dissipiert über Elektron-Phonon-Kopplung in das nukleare System und sorgt dort für die Emission von Teilchen aus dem Festkörper. Dieser Prozess wird

## 2 Grundlagen

auch als „Electronic Sputtering“ oder „elektronisches Zerstäuben“ bezeichnet. Bei niedrigeren Energien wird die Emission von Teilchen aus dem Festkörper durch Stöße zwischen Atomen und Molekülen dominiert. Dieser Prozess wird daher auch als „Nuclear Sputtering“ oder „nukleares Zerstäuben“ bezeichnet.

Die wichtigste Kenngröße beim statistischen Prozess der Zerstäubung von Oberflächen ist die Zerstäubungsausbeute  $Y_{tot}$ . Da die Zerstäubung von Oberflächen durch den Beschuss mit Teilchen ein statistischer Prozess ist, lässt sich, bei genügend hoher Anzahl an Primärteilcheneinschlägen, die Zerstäubungsausbeute als

$$Y_{tot} = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Teilchen}}{\text{Anzahl der Primärteilchen}} \quad (2.2)$$

definieren. Diese Größe gibt die mittlere Anzahl an zerstäubten Teilchen pro Projektileinschlag an.

Bei der Zerstäubungsausbeute  $Y_{tot}$  werden alle vom Festkörper emittierten Teilchen unabhängig von der Art (chemisches Element, Ladungszustand, Bindung etc.) berücksichtigt. Aus diesem Grund ist die Definition einer weiteren Größe, der partiellen Zerstäubungsausbeute eines bestimmten Teilchens  $m$

$$Y_m = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Teilchen der Spezies } m}{\text{Anzahl der Primärteilchen}}, \quad (2.3)$$

sinnvoll. Im Folgenden wird zunächst das Nuclear Sputtering und im Anschluss das Electronic Sputtering beschrieben, bevor auf die verschiedenen verwendeten Nachionisations-Methoden eingegangen wird.

### 2.1.1 Nuclear Sputtering

Für das Nuclear Sputtering lassen sich drei verschiedene Bereiche oder Regime unterscheiden.

**Single Knock-on** Bei sehr niedrigen kinetischen Energien reicht die in den Festkörper eingetragene Energie nicht aus, um eine Stoßkaskade innerhalb des Festkörpers auszulösen. Die Emission von Teilchen aus der Oberfläche erfolgt durch direkte Stöße mit dem Primärion.

**Linear-Cascade** Die eingebrachte Energie durch das Primärion reicht aus, um innerhalb des Festkörpers eine Stoßkaskade auszulösen. Vom Projektil angestoßene Festkörperatome stoßen wiederum mit anderen Atomen des Festkörpers. Dabei sind Stöße zwischen zwei nicht ruhenden Stoßpartnern jedoch unwahrscheinlich. Die Emission von Teilchen erfolgt durch tertiäre Stöße mit rückgestreuten Festkörperatomen.

**Collisional Spike** Die eingebrachte kinetische Energie reicht aus, um eine große Anzahl an Festkörperatomen in Bewegung zu versetzen. Hierbei können

## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

vermehrt auch Stöße zwischen zwei nicht ruhenden Stoßpartnern auftreten. Dieser Effekt ist auch bei dem Beschuss mit Cluster-Projektilen, welche vergleichbare Energien wie atomare Projektile im Regime der Linear-Cascade aufweisen, zu beobachten. Die Emission von Teilchen erfolgt in diesem Regime explosionsartig.

Die Experimente in dieser Dissertation im Bereich des Nuclear Stoppings wurden nur in den Regimen der linearen Stoßkaskade (Linear-Cascade) oder des Collisional Spikes durchgeführt, daher sollen diese beiden Bereiche im Folgenden näher erläutert werden.

### Zerstäubung im Regime der linearen Stoßkaskade

Im Bereich der linearen Stoßkaskade finden Stöße zwischen dem Primärion und den Festkörperatomen statt. Die durch das Primärion eingebrachte Energie ist hier so groß, dass die angestoßenen Festkörperatome genügend Energie besitzen, um entweder den Festkörper zu verlassen oder ihrerseits Stöße mit weiteren Festkörperatomen durchzuführen. In diesem Zusammenhang werden Teilchen, welche durch einen Stoß in Bewegung versetzt wurden, als „Recoils“ bezeichnet. Diese „Recoils“ können sowohl direkt durch einen Stoß mit dem Primärteilchen entstehen oder durch einen Stoß mit einem anderen „Recoil“. Teilchen aus solchen Stößen höherer Generation besitzen ihrerseits noch genügend Energie, um die Bindungsenergie der Oberfläche zu überwinden. Die Dichte der bewegten Festkörperatome bleibt allerdings derart gering, dass keine Stöße zwischen zwei bewegten Stoßpartnern stattfinden [36].

Der Energieübertrag vom Projektil auf die Festkörperatome findet durch Stöße zweier Atome mit den Ladungen  $Z_1$  und  $Z_2$  statt. Nähern sich diese beide Kerne einander an, so erfahren sie durch die repulsive Coulomb-Kraft eine Abstoßung. Das Wechselwirkungspotential kann näherungsweise durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential der Form

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (2.4)$$

beschrieben werden, wobei  $e$  die Elementarladung,  $r$  den Abstand zwischen den Stoßpartnern und  $\phi(r/a)$  eine Abschirmfunktion bezeichnen. Die Abschirmung des Potentials liegt an der negativen Ladung der Elektronen der Stoßpartner, welche abstandsabhängig die positiven Ladungen der Kerne abschirmen. In großen Abständen erscheinen Atome neutral, da ihre gesamte Kernladung von den Elektronen abgeschirmt wird, in kleinen Abständen geht Gleichung (2.4) in das gewöhnliche Coulomb-Potential  $V_C(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$  über.

Der Parameter  $a$  bezeichnet in Gleichung (2.4) den Thomas-Fermi-Radius, wel-

## 2 Grundlagen

cher nach *Lindhard et al.* durch

$$a = 0,8853a_0 \left( Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

beschrieben wird [37];  $a_0$  bezeichnet hierbei den Bohr'schen Radius  $a_0 = 0,529\text{\AA}$ . Zusätzlich kann eine reduzierte Energie  $\epsilon$  der Form

$$\epsilon_0 = \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0 \quad (2.6)$$

eingeführt werden, welche die Energie auf die Coulomb-Energie im Abstand  $a$  der beiden Stoßpartner skaliert [38]. Die Massen  $M_1$  und  $M_2$  bezeichnen hier die Massen der beiden Stoßpartner, wobei sich das Atom der Masse  $M_2$  in Ruhe befindet. Mit Hilfe der reduzierten Energie lässt sich nun der nukleare Bremsquerschnitt  $S_n(E) = -(1/N) \cdot (dE/dx)_N$  durch

$$S_n(E_0) = 4\pi a Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} s_n(\epsilon_0) \quad (2.7)$$

ausdrücken, wobei  $N$  die Teilchendichte und  $s_n(\epsilon_0)$  die Nuclear Stopping Power bezeichnet, welche durch den Ausdruck in reduzierter Energie  $\epsilon$  dimensionslos wird.

Die Anzahl der zerstäubten Atome wird im Bereich der linearen Stoßkaskade wesentlich durch die im nuklearen System deponierte Energie bestimmt. Sie lässt sich mit Hilfe des nuklearen Bremsquerschnitts durch

$$Y_{lin} = \frac{0,042\alpha}{U} S_n(E_0) \quad (2.8)$$

berechnen [39]. Hierbei bezeichnet  $U$  die Oberflächenbindungsenergie der Festkörperlatoome,  $S_n(E_0)$  den nuklearen Bremsquerschnitt für das Projektil mit Energie  $E_0$  und  $\alpha$  einen dimensionslosen Parameter, welcher den Zusammenhang zwischen Stopping Power und an oberflächennahe Atome übertragener Energie beschreibt [40].

Die Verteilung der mit der Emissionsenergie  $E$  zerstäubten Teilchen folgt im Bereich der linearen Stoßkaskade der theoretischen Beziehung [41]

$$f(E) \propto \frac{E}{(E + U_0)^{(3-2m)}}. \quad (2.9)$$

Der Faktor  $m$  im Exponenten des Nenners kann durch eine Näherung des Wechselwirkungspotentials (2.4) mit  $V(r) \approx Kr^{-1/m}$  [38] bestimmt werden und stellt eine kleinere Korrektur zur Thompson-Gleichung dar, welche harte Stöße zwischen den Festkörperlatoomen mit  $m = 0$  beschreibt [42]. Dieser Zusammenhang

## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

konnte in verschiedenen Kombinationen aus atomaren Projektilen und Festkörpern gefunden werden [34, 43–45].

Neben der Emission führt die im Festkörper ausgelöste Stoßkaskade auch zu einer Vermischung der verschiedenen Festkörperkomponenten und stoßinduzierter Fragmentierung von Molekülen. Während die Emission von Atomen nur aus den obersten Lagen des Festkörpers erfolgt, kommt es abhängig von der Energie des Primärions, und damit seiner Eindringtiefe, auch in tiefer liegenden Schichten zur Durchmischung und Fragmentierung. Diese Fragmentierung führt bei der Zerstäubung von molekularen Proben und insbesondere organischen Proben dazu, dass der Bereich der Probe, aus dem zerstäubt wird, mit Fragmenten des ursprünglichen Moleküls angereichert wird.

### Zerstäubung im Spike-Regime

Das Spike-Regime wird durch die Tatsache charakterisiert, dass die im Festkörper sowohl vom Projektil als auch von den „Recoils“ initiierten Stoßkaskaden aufgrund der hohen eingebrachten Energiedichte nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden können. Die einzelnen Stoßkaskaden beeinflussen sich gegenseitig und Stöße zwischen bewegten Atomen sind daher nicht mehr ausgeschlossen. Dies führt dazu, dass eine Beschreibung ausschließlich mit den Ansätzen der linearen Stoßkaskade nicht mehr möglich ist. Für die Zerstäubungsausbeute bedeutet dies, dass nicht die einzelnen „Arme“ der initiierten Kaskaden linear überlagert werden können, sondern ein nicht-linearer Anteil zur Zerstäubungsausbeute hinzukommt. Formal lässt sich die Zerstäubungsausbeute im Spike-Regime durch einen Beitrag der linearen Stoßkaskade  $Y_{lin}$  und einen Beitrag durch die Formalismen des Spike-Regimes  $Y_{spike}$  gemäß

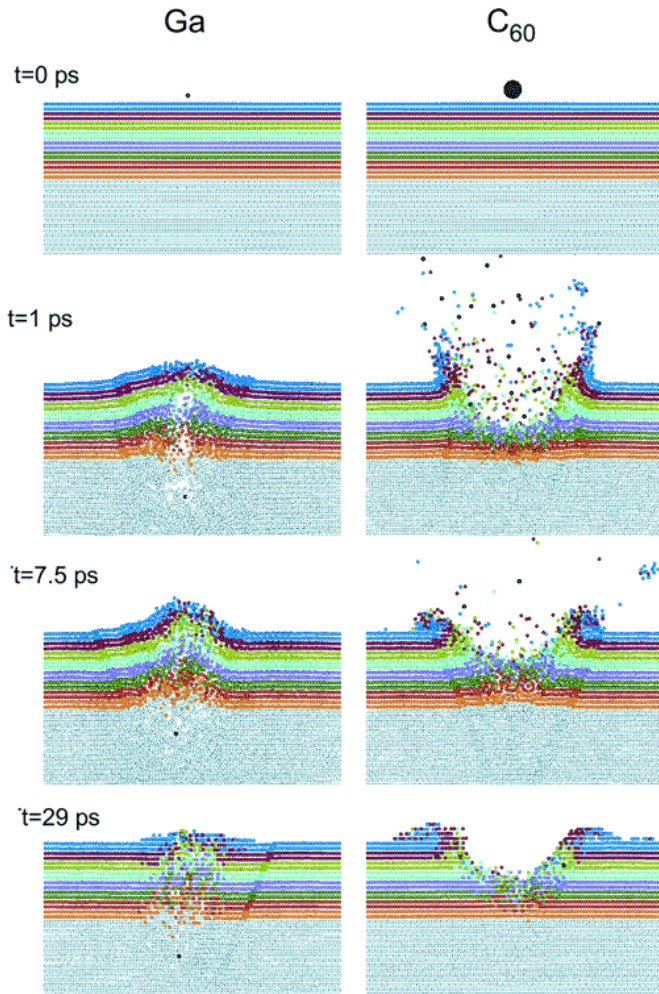
$$Y_{tot} = Y_{lin} + Y_{spike} \quad (2.10)$$

beschreiben. Der Anteil  $Y_{spike}$  sorgt bei niedrigen Energien im Spektrum der emittierten Teilchen zu einem erhöhten Beitrag zur totalen Zerstäubungsausbeute  $Y_{tot}$  [34].

Ein solch erhöhter Beitrag im Bereich niedriger Energien lässt sich durch eine explosionsartige Emission der Teilchen aus dem Festkörper erklären. Durch die eingebrachte Energie werden im Festkörper Stoßkaskaden erzeugt, welche den Beitrag  $Y_{lin}$  zur Zerstäubungsausbeute beisteuern. Zusätzlich wird aber der Festkörper lokal auf einer kurzen Zeitskala aufgeheizt. Steigt die Temperatur lokal über den kritischen Punkt des Festkörpers, so können die Teilchen in diesem Volumen als Gas beschrieben werden, welches jedoch noch die Dichte eines Festkörpers aufweist. Dieses Gas steht unter einem überkritischen Druck, welcher die Größenordnung von einigen GPa erreichen kann. Ein derartig hoher Druck führt dazu, dass die Oberflächenbindungsenergie überwunden wird

## 2 Grundlagen

und überschüssiges Material explosionsartig herausgeschleudert wird. Dieser Prozess wird auch als Phasenexplosion bezeichnet. Eine derartige Beschreibung findet sich in [46]. Hier werden die emittierten Teilchen durch einen Anteil der linearen Stoßkaskade und durch ein Gasfluss-Modell beschrieben. Experimentelle Ergebnisse, welche mit bestehenden Modellen nicht beschrieben werden konnten, brachten *Urbassek et al.* auf die Idee eines solchen Gasfluss-Ansatzes.



**Abbildung 2.3:** Beschuss einer Silber {111} Oberfläche mit 15keV Ga- und C<sub>60</sub>-Projektilen. Während das atomare Projektil tief eindringt und auch tieferliegende Schichten schädigt und durchmischt, werden die durch den Cluster geschädigten und durchmischten Bereiche direkt zerstäubt. Abbildung entnommen aus [47]. (Reprinted figure with permission from [47] Copyright 2004 by the American Physical Society.)

Dieses Modell liefert, trotz einiger Vereinfachungen –wie der Vernachlässigung von Stößen der emittierten Teilchen untereinander– hinreichend genaue Beschreibungen der experimentellen Daten.

Eine bessere Beschreibung bieten Modelle, welche eine hydrodynamische Beschreibung des Zerstäubungsprozesses verwenden [48]. In diesem Zusammenhang ist die Molekulardynamik (MD) hilfreich, mit welcher auch die Ausbreitung von Stoßkaskaden im Bereich der linearen Stoßkaskade simuliert werden können. MD-Ansätze verwenden für die Simulation des Zerstäubungsprozesses parametrisierte Wechselwirkungspotentiale, welche die Wechselwirkungen der Festkörperatome untereinander und mit dem Projektil beschreiben. Diese Potentiale werden verwendet, um die Kräfte auf jedes einzelne simulierte Teilchen zu berechnen und die Newton'schen Bewegungsgleichungen für jedes einzelne Teilchen zu lösen. Mit Hilfe dieser Modelle lassen sich sehr gute Vorhersagen über die Zerstäubungsausbeute und Fragmentierung der zerstäubten Teilchen tref-

## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

fen [49, 50].

Situationen, bei denen eine Beschreibung im Rahmen des Spike-Regimes Anwendung findet, sind der Beschuss mit Primärteilchen mit vergleichsweise hohen Energien im Bereich des Nuclear Sputterings oder bei dem Beschuss mit Clustern mit kinetischen Energien im Bereich von einigen zehn keV. Im Falle des Cluster-Ionen-Beschusses treffen Cluster auf die Oberfläche, in denen die Bindungsenergien zwischen den einzelnen Atomen deutlich geringer sind, als die vom Cluster eingebrachte kinetische Energie pro Clusteratom. Dies führt dazu, dass der Beschuss mit einem Cluster als das gleichzeitige Auftreffen von der im Cluster befindlichen Anzahl an Atomen auf eine Fläche in der Größenordnung von einigen  $\text{\AA}^2$  aufgefasst werden kann. Ein prominentes Beispiel für solche Beschussbedingungen ist der Beschuss von Oberflächen mit  $\text{C}_{60}$ -Ionen [13, 16, 50, 51] oder Edelgas-Clusterionen (GCIB, engl. Gas Cluster Ion Beam) [52–54], welche aus mehreren tausend Argon-Atomen bestehen können.

Abbildung (2.3) zeigt eine MD-Simulation zum Vergleich des Beschusses einer Oberfläche mit einem atomaren Ga-Projektil und mit einem  $\text{C}_{60}$ -Projektil mit jeweils 15keV. In dieser Abbildung ist der Effekt durch den Cluster-Beschuss deutlich zu erkennen. Das Gallium-Projektil dringt tief in den Festkörper ein und sorgt dort für eine Durchmischung der verschiedenfarbig eingefärbten Schichten. Der gleichzeitige Einschlag von 60 Kohlenstoffatomen sorgt hingegen dafür, dass eine explosionsartige Emission von Teilchen ins Vakuum mit einer deutlichen Kraterbildung stattfindet. Aufgrund der geringen kinetischen Energie (250eV pro Kohlenstoffatom) dringen diese nicht tief in den Festkörper ein und deponieren jeweils ihre kinetische Energie in der Nähe der Oberfläche. Die Gallium-Atome dringen hingegen tief in den Festkörper ein und hinterlassen auf ihrem Weg einen zylindrischen beschädigten Bereich.

Für einen Beschuss mit 20keV  $\text{C}_{60}$ -Projektilen wurde mit Hilfe der MD und Experimenten gezeigt, dass durch den Beschuss erzeugte Fragmente hauptsächlich aus dem Zentrum des Einschlags stammen und die Emission von intakten Molekülen bzw. Clustern vornehmlich in den Randbereichen stattfindet [49].

Experimentell lässt sich der Übergang vom Regime der linearen Stoßkaskade zum Spike-Regime an der Zerstäubungsausbeute  $Y_{tot}$  festmachen. Eine Zerstäubungsausbeute von  $Y_{tot} \approx 20$  trennt diese beiden Bereiche [36]. Übersteigt die Zerstäubungsausbeute diesen Wert, so wird die Teilchenemission durch Spike-Mechanismen dominiert, für kleinere Ausbeuten findet die Teilchenemission im Regime der linearen Stoßkaskade statt.

**Emission von Clustern** Bei der Emission von Clustern ist die Definition einer relativen Cluster-Ausbeute  $Y_{rel}(n)$  in Abhängigkeit der Anzahl der Atome  $n$  im emittierten Cluster gemäß

$$Y_{rel}(n) = \frac{\text{Anzahl der zerstäubten Cluster mit } n \text{ Atomen}}{\text{Anzahl der atomar zerstäubten Teilchen}} \quad (2.11)$$

## 2 Grundlagen

sinnvoll. Aus experimentellen Messungen zeigt sich, dass sich diese Ausbeute proportional zu einem Potenzgesetz der Form  $Y_{rel}(n) \propto n^{-\delta}$  verhält [55, 56]. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass die Emission von Clustern selbst im Bereich der linearen Stoßkaskade immer durch ein Spike-Ereignis erklärt werden kann. Der Wert des Exponenten  $\delta$  hängt stark von den Beschussparametern ab [56–59], wobei Experimente mit atomaren Projektilen im Bereich der linearen Stoßkaskade gezeigt haben, dass  $\delta$  mit steigender Zerstäubungsausbeute fällt [14, 58, 60]. Bei der Verwendung von polyatomaren Projektilen und somit einer Spike-dominierten Teilchenemission, nimmt  $\delta$  einen nahezu konstanten Wert an, welcher sich nicht weiter mit der Zerstäubungsausbeute ändert [56, 61, 62].

**Anteil der an das elektronische System dissipierten Energie** An dieser Stelle ist für die weitere Diskussion der Ionisierungswahrscheinlichkeiten anzumerken, dass wider Erwarten ein Großteil der eingebrachten kinetischen Energie nach einigen hundert fs an das elektronische System des Festkörpers übertragen wird [30]. Diese Beobachtung aus MD-Simulationen überrascht zunächst, da der Hauptverlustkanal für das Projektil der Energieübertrag durch Stöße an die Festkörperatome ist. Jedoch verlieren sowohl das Projektil als auch die angestoßenen „Recoils“ Energie durch Reibung am Elektronengas des Festkörpers. Zusätzlich wird durch Anregungsprozesse wie „Electron Promotion“ Energie in das elektronische System des Festkörpers transferiert. Dies führt dazu, dass z.B. beim Beschuss einer Silberoberfläche mit einem Silberprojektil einer kinetischen Energie von 5keV nach einigen hundert fs ca. 60% der eingebrachten Energie temporär im elektronischen System des Festkörpers deponiert wird [29–31].

Nach dem aktuellen Verständnis der Sekundärionenbildung, z.B. an sauberen Metalloberflächen, führt diese transiente Anregung zur Emission von geladenen Teilchen und ist daher von entscheidender Bedeutung für die Ionisierungswahrscheinlichkeit der zerstäubten Teilchen (Kapitel 2.2).

### 2.1.2 Electronic Sputtering

Ein erster Ansatz zur Beschreibung der Zerstäubung im Bereich hoher kinetischer Projektilenergien war das *Coulomb-Explosion*-Modell. Dieses Modell wurde zur Beschreibung der Entstehung von Ionenspuren in isolierenden Proben entwickelt. Hierbei wird angenommen, dass es auf Grund der Ionisation von Festkörperatomen zu großen abstoßenden Kräften entlang der Ionenspur kommt. Diese Coulomb-Kräfte können zu einer Emission von Teilchen ins Vakuum und zur Amorphisierung entlang der Trajektorie des Primärions führen [63]. Das Modell zeigt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Zerstäubung und Spurbildung, welcher auch in vielen Experimenten beobachtet wurde [64]. Es kann jedoch für leitende Materialien, wie Metalle, keine Beschreibung liefern. Für die Beschreibung der ablaufenden physikalischen Prozesse über Isolatoren hinaus wurden Modelle entwickelt, welche einen thermodynamischen Ansatz verwenden.



## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

In Bereichen hoher kinetischer Energien tritt der Energieübertrag durch direkte Stöße zwischen Projektil und Festkörperatomen immer mehr in den Hintergrund. Vielmehr wird, bei kinetischen Projektilenergien im Bereich von einigen MeV/u, die vom Projektil eingebrachte Energie direkt an die Festkörperelektronen dissipiert und Ionisation von Festkörperatomen tritt auf. Um diese Prozesse zu beschreiben, die zur Zerstäubung der Oberfläche durch schnelle schwere Ionen (SHI, von engl. Swift Heavy Ions) führen, wurde das sogenannte inelastische Thermal Spike-Modell (i-TS) vorgeschlagen [65, 66].

Bei diesem Modell wird die durch das Projektil eingebrachte Energie, welche an das elektronische System abgegeben wurde, über Elektron-Phonon-Kopplung an das atomare System des Festkörpers übertragen. Innerhalb weniger fs thermalisiert das elektronische System und gibt seine Energie an das noch kalte Gitter ab, wobei es zu einem schnellen Aufheizen bis zur Schmelze bzw. zum Verdampfen von Teilchen aus dem heißen Kern der Trajektorie kommen kann. Das Abkühlen der heißen Zonen findet jedoch auf ähnlichen Zeitskalen wie das Aufheizen statt. Für Metalle liegt die Abkühlzeit in der Größenordnung von einigen  $10^{-13}$  s.

Beim i-TS Modell wird der Transport, der in das elektronische System eingebrachten Wärmemenge, durch zwei Wärmeleitungsgleichungen für das elektronische und nukleare System, welche über die Elektron-Phonon-Kopplung miteinander verknüpft sind, beschrieben. Aufgrund der zylindrischen Symmetrie der Ionenspur werden diese Gleichungen in Zylinderkoordinaten angegeben.

$$C_e(T_e(r, t)) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r K_e(T_e(r, t)) \frac{\partial T_e(r, t)}{\partial r} \right\} - g \cdot (T_e(r, t) - T_n(r, t)) + A(r, t) \quad (2.12)$$

$$C_n(T(r, t)) \frac{\partial T_n}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r K_n(T_n(r, t)) \frac{\partial T_n(r, t)}{\partial r} \right\} + g \cdot (T_e(r, t) - T_n(r, t)) \quad (2.13)$$

In diesen beiden Gleichungen stehen die Größen  $C_i$  für die Wärmekapazitäten,  $K_i$  für die Wärmeleitfähigkeiten und  $T_i$  für die korrespondierenden Temperaturen für das elektronische (e) und nukleare (n) System. Die Größe  $g$  beschreibt die Kopplungskonstante zwischen dem elektronischen und nuklearen System und ist ein Maß dafür, wie effektiv die Anregungsenergie zwischen den beiden Systemen transferiert werden kann. Als Wärmequelle dient in diesen Gleichungen die Funktion  $A(r, t)$ , welche den Energieeintrag durch das Electronic Stopping des Projektils beschreibt. Die Integration über den Raum und die Zeit über  $A(r, t)$  liefert als Normierungsbedingung die gesamte durch Electronic Stopping eingebrachte Energie [67]

$$\int dt \int dr 2\pi r A(r, t) \stackrel{!}{=} \left( \frac{dE}{dx} \right)_e. \quad (2.14)$$

## 2 Grundlagen

Mit Hilfe der aus diesen Gleichungen gewonnenen Resultate kann die thermische Abdampfrate  $\Phi(E_n(r, t))$  als Funktion der lokalen Energie  $E_n(r, t)$  berechnet werden [64–66].

Für die Beschreibung der Zerstäubung von Metallen wurde dieser Ansatz um einen Anteil  $B(r, t)$  erweitert. Dieser beschreibt den direkten Energieübertrag vom Projektil an das nukleare System des Festkörpers durch den auch bei hohen Energien immer noch vorhandenen Anteil an Nuclear Stopping. Dieser Anteil dient als weiterer Quellterm in Gleichung (2.14). Für diesen Term gilt analog zu  $A(r, t)$ , dass das Integral über den Raum und die Zeit die durch Nuclear Stopping eingebrachte Energie liefern muss [68]. Eine derartige Erweiterung von Gleichung (2.14) wird nötig, da bei Metallen der Transport der Wärme im elektronischen System sehr schnell abläuft. Durch diesen Abtransport sind die maximal erreichten Temperaturen im ursprünglich angeregten Volumen geringer und die Anregungsenergie verteilt sich im Volumen des Festkörpers. Dies führt, im Vergleich zu anderen Materialien wie ionischen Kristallen oder Keramiken, zu einer verminderten Spurbildung bei Metallen und der damit verknüpfte Prozess der elektronischen Zerstäubung wird reduziert. Somit gewinnt der (kleine) Anteil des Energieübertrags durch das Nuclear-Stopping an Bedeutung. Dies kann sogar so weit gehen, dass ähnlich zum Beschuss im Energiebereich des Nuclear Sputterings (Kapitel 2.1.1) Energie aus dem nuklearen System in das elektronische System transferiert wird [64].

Mit Hilfe dieses Modells lassen sich Vorhersagen für die Zerstäubungsausbeuten für verschiedene Materialien und die Radien der durch das Projektil erzeugten zylindrischen amorphisierten Spuren treffen. Je nach Material können diese Spuren die verschiedensten strukturellen Änderungen aufweisen. Zum Beispiel kann eine scharfe Grenze zwischen amorphisiertem und unbeschädigtem Material vorhanden sein. Es kann allerdings auch komplexere Strukturen mit einem vollständig amorphisiertem Kern und einem Randbereich anderer Struktur geben. Für Keramiken konnte die im Experiment erzeugte Struktur jüngst durch eine Kombination aus MD- und i-TS-Simulationen nachgebildet werden [69].

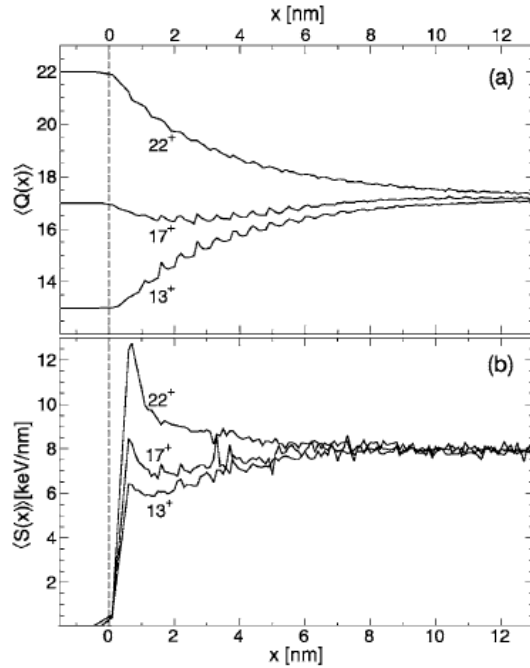
Das i-TS-Modell vermag jedoch nicht die Situation bei ionischen Kristallen zu beschreiben. Hier wurden differentielle Zerstäubungsausbeuten  $Y_{\text{diff}}$  unter SHI-Beschuss gemessen, welche von einer  $\cos(\theta)$ -Verteilung, wie sie für eine isotrope Emission erwartet wird, signifikant abweichen. Die gemessenen differentiellen Zerstäubungsausbeuten weisen ein deutliches Maximum entlang der Oberflächennormalen auf, welches als „Jet“ bezeichnet wird. Dieser Jet kann durch eine Gaußverteilung gemäß  $\exp(-\theta^2/2\sigma^2)$  mit einer Breite  $\sigma$  beschrieben werden [64, 70]. Um solche Beiträge zu erklären, werden Ansätze mit hydrodynamischen Modellen verfolgt, unter anderem von *Jakas et al.* [71], welche *Russo und Garrison* zur Formulierung ihres „Mesoscale Energy Deposition Footprint“-Modells zur Beschreibung des keV-Beschusses von Festkörpern mit Clustern bewegt haben [48]. Neben der Anregung des Festkörpers durch Electronic and Nuclear Stopping kann es zusätzlich zur Anregung durch die vom Projektil eingebrachte potentielle Ener-

## 2.1 Zerstäubung von Festkörperoberflächen

gie in Form von dessen Ladungszustand kommen. Beim Durchgang durch einen Festkörper stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Verlust von Elektronen und dem Elektroneneinfang ein. Durch diese Prozesse ergibt sich eine Verteilungsfunktion an Ladungszuständen, welche das Projektil einnehmen kann, in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Projektils, deren Schwerpunkt als Gleichgewichtsladung bezeichnet wird [72].

Bewegt sich das Projektil durch den Festkörper, so ist es, aus Sicht des Projektils, einem kontinuierlichen Strahl aus Festkörperlernen und -elektronen ausgesetzt. Elektronen, deren Bahngeschwindigkeit  $v_e$  geringer ist als die Projektilgeschwindigkeit  $v$ , werden bei dem Durchgang durch den Festkörper abgestriffen [74]. Dieser Zusammenhang wird auch als Bohr'sches Geschwindigkeitskriterium bezeichnet.

Dies bedeutet, dass wenn das Projektil mehr Elektronen mit sich trägt, als durch das Bohr'sche Geschwindigkeitskriterium vorhergesagt werden, solange Elektronen abgestriffen werden, bis sich der vorhergesagte Gleichgewichtsladungszustand eingestellt hat. Im Gegensatz dazu werden Projektil, welche weniger Elektronen bei sich tragen als durch das Kriterium vorhergesagt, Elektronen aufnehmen, bis der Gleichgewichtsladungszustand erreicht ist [72].



**Abbildung 2.4:** Gleichgewichtsladungszustand (a) und „Stopping Power“ (b) für ein 1MeV/amu Ni-Projektil, welches in eine Kohlenstoffprobe eindringt. Dargestellt sind die Ergebnisse von Rechnungen für die Projektilladungszustände  $q = 13^+, 17^+$  und  $22^+$ . (Reprinted figure with permission from [73] Copyright 2005 by the American Physical Society.)

## 2.2 Bildung von Sekundärionen

Beim Beschuss von Festkörperoberflächen ist nur ein geringer Anteil des zerstäubten Materials ionisiert. Die partielle Zerstäubungsausbeute  $Y_m$  legt fest, wie viele Teilchen der Sorte  $m$ , unabhängig von ihrem Ladungszustand, zerstäubt werden. Der Anteil der zerstäubten Ionen der Spezies  $m^\pm$  wird durch die Sekundärionenausbeute

$$Y_{m^\pm} = \alpha_m^\pm \cdot Y_m \quad (2.15)$$

beschrieben. Hierbei beschreibt  $\alpha_m^\pm$  die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen als positiv bzw. negativ geladenes Teilchen zerstäubt wird.

Dieser Ansatz geht davon aus, dass der Ionisationsprozess und der Emissionsprozess voneinander entkoppelt sind, was jedoch nicht immer der Fall ist. Beispiele dafür sind  $\text{Ar}^+$ -Cluster oder nur als Ion existierende Moleküle. Bei solchen Situationen ist die Bezeichnung „Ionenanteil“ (oder auch „ion fraction“) besser geeignet, welche analog als  $\alpha_m^\pm = Y_{m^\pm}/Y_m$  definiert ist.

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Analyse von Proben mit der Sekundärionenmassenspektrometrie ist die Variation der Ionisierungswahrscheinlichkeit, welche von den verschiedensten Parametern abhängt. Dazu zählen die chemische Umgebung, in die die zerstäubten Teilchen eingebettet sind, die sogenannte Matrix oder die Wahl der Projektile zur Analyse der Oberfläche. Dies führt dazu, dass die in einem SIMS-Experiment gemessenen Signale nicht direkt miteinander vergleichbar sind. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein zerstäubtes Teilchen die Oberfläche als Ion verlässt, für eine oxidierte Metalloberfläche um Größenordnungen höher als für das reine Metall (Tab.2.1). Eine vollständige Beschreibung für ein reales System ist, außer für Spezialfälle wie z.B. für hochreine Metalle, bis heute nicht möglich. Aus diesem Grund sind die grundlegenden physikalischen Prozesse, welche zur Ionisierung zerstäubter Teilchen führen, von großem Interesse [17]. Im folgenden Abschnitt werden einige der existierenden Modelle zur Bildung von Ionen während der Zerstäubung kurz erläutert.

Die hier vorgestellten Modelle basieren auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt, wobei ein Übergang zwischen dem Valenz-Niveau des zerstäubten Teilchens und den Energiezuständen des Festkörpers betrachtet wird. Zu diesem Zweck wird analog zum i-TS-Modell eine Temperatur der Festkörperatome, die Gittertemperatur  $T_n$ , und eine Temperatur der Elektronen, die Elektronentemperatur  $T_e$ , definiert. Diese beiden Temperaturen können sich auf Grund der Wechselwirkungszeiten dramatisch voneinander unterscheiden. Mit fortschreitender Zeit gleichen sich diese Temperaturen jedoch über Elektron-Phonon-Kopplung an.

Metall	$\alpha^+$ reine Oberfläche	$\alpha^+$ oxidierte Oberfläche
Al	0,007	0,7
Ba	0,0002	0,03
Cr	0,0012	1,2
Cu	0,0003	0,007
Fe	0,0015	0,35
Ge	0,0044	0,02
Mg	0,01	0,9
Mn	0,0006	0,05
Ni	0,0006	0,045
Si	0,0084	0,58
Sr	0,0002	0,16
Ta	0,00007	0,02
Ti	0,0013	0,4
V	0,001	0,3
W	0,00009	0,035

**Tabelle 2.1:** Ionisierungswahrscheinlichkeiten für verschiedene reine und oxidierte Metalle [18].

### 2.2.1 Das Substratanregungs-Modell

Bei diesem Modell, welches auch als quasi-adiabatisches Modell bezeichnet wird, wird von einem sich langsam vom Festkörper entfernenden Teilchen ausgegangen. Langsam heißt in diesem Zusammenhang, dass sich die Besetzung der beteiligten Energieniveaus des Festkörpers und des sich entfernenden Teilchens vergleichsweise schnell angleichen können.

Entfernt sich nun ein Teilchen von der Oberfläche, finden Übergänge zwischen dem Valenz-Niveau des Teilchens und der Bandstruktur des Festkörpers statt. Die Rate dieser Übergänge wird durch die Besetzung der beteiligten Energieniveaus und den Abstand des Teilchens zur Oberfläche bestimmt und führt zu einer Verbreiterung des Valenz-Niveaus. Da die Besetzungswahrscheinlichkeit der Festkörperzustände durch die Temperatur der Elektronen bestimmt ist, kann der Übergang von Elektronen zwischen Festkörper und zerstäubten Teilchen durch eine Ratengleichung [75] als

$$\frac{dn_a(t)}{dt} = -\gamma(z(t))(n_a(t) - f(E_a(z(t)), T_e)) \quad (2.16)$$

ausgedrückt werden.  $n_a$  ist hierbei die Besetzungswahrscheinlichkeit des Valenz-Niveaus des zerstäubten Teilchens,  $z$  der Abstand zur Oberfläche,  $f(E_a, T_e)$  die Fermi-Dirac-Verteilung an der Oberfläche, beschrieben durch die Elektronentemperatur  $T_e$ ,  $E_a(z)$  die (abstandsabhängige) Energie des Valenz-Niveaus und  $\gamma(z)$

## 2 Grundlagen

die Übergangsrate zwischen dem Valenz-Niveau und den Festkörperzuständen. Für die Übergangsrate  $\gamma(z)$  gilt

$$\gamma(z) = \frac{2\Delta(z)}{\hbar}, \quad (2.17)$$

wobei  $\Delta(z)$  die durch die Kopplung an den Festkörper erzeugte Verbreiterung des Valenz-Niveaus beschreibt. Unter der Annahme eines exponentiellen Abfalls von  $E_a$  und  $\Delta$  mit steigendem Abstand zur Oberfläche  $z$  lässt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha^+$  nach [75] zu

$$\alpha^+ = \underbrace{F \exp\left(-\frac{v_0}{v_z}\right)}_{\text{Nicht-adiabatischer Anteil}} + \underbrace{G \exp\left(-\frac{I(z^*) - \phi}{kT_e}\right)}_{\text{Adiabatischer Anteil}} \quad (2.18)$$

berechnen. In dieser Gleichung bezeichnet  $v_z$  die Komponente der Emissionsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche,  $v_0$  einen materialspezifischen Parameter, welcher die Dimension einer Geschwindigkeit aufweist und von Größen abhängt, welche auch die Breite von  $\Delta(z)$  festlegen.  $I(z^*)$  beschreibt den Abstand des Valenz-Niveaus von der Vakuumenergie im Abstand  $z^*$ ,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T_e$  die Elektronentemperatur. Diese Gleichung wurde unter der Annahme einer homogenen und konstanten Elektronentemperatur, sowie einer konstanten Emissionsgeschwindigkeit hergeleitet. Die Größe  $z^*$  beschreibt einen Abstand, ab welchem keine signifikanten Änderungen der Besetzung durch Übergänge mehr stattfinden und wird auch als "freezing Distance" bezeichnet.

Anhand dieser Gleichung ist eine Abhängigkeit sowohl von der Temperatur im elektronischen System, als auch von der Emissionsgeschwindigkeit der zerstäubten Teilchen zu beobachten. Die Annahme einer konstanten und homogenen elektronischen Temperatur ist in der Realität nicht zutreffend [76], jedoch kann diese Formel den Verlauf der mit Hilfe von MD-Simulationen berechneten Ionisierungswahrscheinlichkeiten annähernd beschreiben [77].

Der adiabatische Anteil in Gleichung (2.18) beschreibt einen Vorgang, bei dem die Besetzung des emittierten Teilchens adiabatisch der Besetzung des Festkörpers folgt. Die Elektronentemperatur  $T_e$  kann stark vom Ort und von der Zeit abhängen und sich somit während des Emissionsprozesses dynamisch ändern.

Der nicht-adiabatische Anteil ist der Tatsache geschuldet, dass das Elektronensystem der Teilchenbewegung nicht beliebig schnell folgen kann. Dieser nicht-adiabatische Anteil der Ionisierungswahrscheinlichkeit ist somit naturgemäß von der Emissionsgeschwindigkeit  $v$  (bzw. deren Komponente  $v_z$ ) abhängig. Im Falle einer beliebig schnellen Emission wäre dies gleichbedeutend damit, dass das emittierte Teilchen seinen an der Oberfläche vorliegenden Ladungszustand „mitnimmt“ und somit für die freezing Distance  $z^* \xrightarrow{v_z \rightarrow \infty} 0$  gilt. Im Gegensatz dazu ergibt sich für einen beliebig langsamen Emissionsprozess  $z^* \xrightarrow{v_z \rightarrow 0} \infty$  und somit

$n_a = f(E_{vac} - I, T_e)$ , mit der Vakuumenergie  $E_{vac}$ .

Die vorhergesagten Ionisierungswahrscheinlichkeiten sind besonders groß für hohe Elektronentemperaturen  $T_e$  bzw. sehr hohe Emissionsgeschwindigkeiten. Der nicht-adiabatische Anteil in Gleichung (2.18) gewinnt nur für Emissionsgeschwindigkeiten  $v_z \sim 10^7 \text{ cm/s}$  an Bedeutung. Eine derartig hohe Emissionsgeschwindigkeit entspricht jedoch kinetischen Energien in der Größenordnung um 1keV, welche extrem unwahrscheinlich sind (vgl. Gleichung (2.9)) [25, 78]. Allerdings bleibt eine Geschwindigkeitsabhängigkeit der gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten auf Grund der Geschwindigkeitsabhängigkeit von  $z^*$  bestehen.

### 2.2.2 Nicht-adiabatisches Modell

Für große Emissionsgeschwindigkeiten wird die in Gleichung (2.18) angegebene Ionisierungswahrscheinlichkeit unabhängig von der Elektronentemperatur und nur noch der geschwindigkeitsabhängige, nicht-adiabatische Anteil trägt zur Ionisierungswahrscheinlichkeit bei [79, 80]. Somit vereinfacht sich Gleichung (2.18) zu

$$\alpha^+ = F \cdot \exp\left(-\frac{v_0}{v_z}\right), \quad (2.19)$$

wobei anzumerken ist, dass sich je nach Modell der Parameter  $v_0$  von demjenigen im Substratanregungs-Modell unterscheiden kann [79].

Im Bereich der linearen Stoßkaskade treten diese Geschwindigkeiten in der Regel jedoch selten auf. Bei Spike-artiger Emission sind die korrespondierenden Emissionsgeschwindigkeiten noch geringer als bei der Zerstäubung durch lineare Stoßkaskaden und somit ist eine Beschreibung durch das Substratanregungs-Modell in beiden Fällen zulässig.

### 2.2.3 Chemische Ionisation

Das zuvor beschriebene Modell gilt allerdings im Wesentlichen nur für reine Metalle. Für andere Stoffklassen können andere Prozesse, welche dieses Modell nicht berücksichtigt, die Bildung von Sekundärionen bestimmen. Eine weitere Möglichkeit der Ionisation ist die chemisch unterstützte Ionisation, wie z.B. das Aufbrechen von ionischen Bindungen. Eine derartige Ionisation wird unter anderem bei der Analyse von Oxiden oder ionischen Kristallen beobachtet. Solche Prozesse werden bei verschiedenen Analyseverfahren genutzt, um die Sekundärionenausbeute zu erhöhen. Dies geschieht indem die Oberfläche gezielt mit Sauerstoff (zur Erhöhung der Kationenausbeute) oder mit Caesium (zur Erhöhung der Anionenausbeute) angereichert wird.

Neben diesen Möglichkeiten gibt es auch Ionisationsprozesse, welche durch eine chemische Reaktion der zerstäubten Teilchen zur Bildung von Ionen führen. In diesem Fall spricht man von chemischer Ionisation, welche zum Beispiel durch die Anlagerung von z.B.  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Cs}^+$  zur Bildung von Kationen oder durch

## 2 Grundlagen

die Anlagerung von z.B.  $O^-$ ,  $OH^-$  oder  $F^-$  zur Bildung von Anionen führt. Diese Ionisationsprozesse sind sowohl bei Elementen, wo sie z.B. bei der  $MCs^+$ -Technik verwendet werden, als auch bei Molekülen von Interesse, bei denen häufig die Bildung von  $[M+H]^+$ ,  $[M-H]^-$ ,  $[M+Na]^+$ ,  $[M+O]^-$ ,  $[M+OH]^-$  oder  $[M+F]^-$  beobachtet wird, um nur ein paar Beispiele zu nennen.



## 2.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS

Bei der Sekundärionenmassenspektrometrie werden die von der Oberfläche zerstäubten Ionen bezüglich ihres Masse-zu-Ladung Verhältnisses ( $m/z$ ) analysiert. Eine weit verbreitete Methode ist in diesem Zusammenhang die in dieser Arbeit verwendete Flugzeitmassenspektrometrie (ToF-MS, von engl. Time-of-Flight). Bei dieser Technik werden die von der Probe emittierten Ionen durch ein elektrisches Extraktionsfeld in das Spektrometer beschleunigt. Üblicherweise werden zu diesem Zweck zwei verschiedene Ansätze verfolgt:

**Kontinuierliche Extraktion** Bei der kontinuierlichen Extraktion (cw-Extraction) wird das Extraktionspotential während des Beschusses der Oberfläche bereits angelegt. Emittierte Sekundärionen werden sofort nach dem Verlassen der Oberfläche in das Spektrometer beschleunigt. Die Messgröße bei dieser Technik ist der Fluss der zerstäubten Ionen.

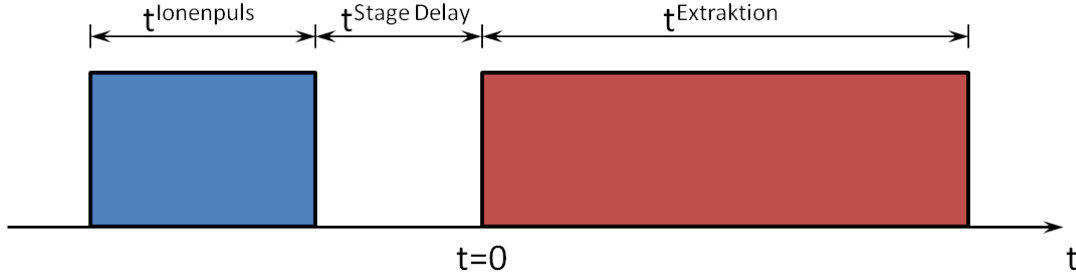
**Verzögerte Extraktion** Bei der verzögerten Extraktion (Delayed Extraction) wird die Extraktionsspannung einige Nanosekunden nach Ende des Ionenbeschusses angelegt. Teilchen können so aus dem Volumen oberhalb der Probe extrahiert werden. Die bei dieser Methode gemessene Messgröße ist die Dichte der zerstäubten Ionen im Extraktionsvolumen.

Ein dritter Ansatz, welcher für die Erfordernisse an der Beschleunigeranlage der GSI entwickelt wurde, wird im Kapitel zur Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (Kapitel 5) erläutert.

Für den Ansatz mit kontinuierlicher Extraktion sind extrem kurze Primärionenpulse erforderlich, da hier die Massenauflösung, also die Breite, und damit die Trennbarkeit der einzelnen Massenpeaks im Spektrum, durch die Beschussdauer bestimmt wird. Der Vorteil bei solch kurzen Pulsen besteht darin, dass nur eine geringe Anzahl an Ionen auf der Oberfläche einschlägt und somit der eingebrachte Schaden gering bleibt. Jedoch ist es mit dieser Extraktionsmethode nicht möglich, Ionen und mit Lasern nachionisierte Teilchen aus demselben Volumen zu extrahieren. Außerdem wird der Primärionenstrahl, welcher im Falle von keV-SIMS eine kinetische Energie in derselben Größenordnung wie die Extraktionsspannung aufweist, durch das kontinuierlich anliegende Extraktionsfeld abgelenkt. Dieser Effekt macht eine Korrektur der Beschussparameter in Abhängigkeit der verwendeten Kombination aus Extraktionsspannung und Primärionen-Energie notwendig.

Beim Ansatz mit verzögerter Extraktion gestaltet sich der zeitliche Ablauf des Experiments komplizierter. Bei dieser Technik wird ein Volumen oberhalb der Oberfläche mit Sekundärionen angefüllt. Dies macht eine Nutzung von Primärionenpulsen mit Längen von wenigen ns, wie sie bei der kontinuierlichen Extraktion verwendet werden, unmöglich. Die Pulslänge wird bei solchen Experimenten in der Regel derart lang gewählt, dass das Volumen mit Ionen aus allen Geschwindigkeitsintervallen der Emissionsgeschwindigkeitsverteilung angefüllt ist. Typische

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.5:** Zeitlicher Ablauf bei einem SIMS-Experiment mit verzögerter Extraktion. Zunächst wird die Probe mit einem Primärionenpuls der Länge  $t_{\text{Ionenpuls}}$  beschossen. Anschließend wird, um die Zeit  $t_{\text{Stage Delay}}$  verzögert, der Extraktionspuls der Länge  $t_{\text{Extraktion}}$  angelegt. In ToF-SIMS-Experimenten mit verzögerter Extraktion wird der zeitliche Nullpunkt mit dem Zeitpunkt des Anlegens der Extraktionsspannung zusammengelegt.

Pulslängen liegen hierfür in der Größenordnung von 1-5  $\mu\text{s}$ .

Nach dem Ende des Primärionenpulses wird die Extraktionsspannung von einigen keV angelegt. Diese Spannung extrahiert die von der Probe emittierten Sekundärionen in das Massenspektrometer. Die derart extrahierten Ionen können innerhalb des Spektrometers feldfrei auseinander driften. Aufgrund der Relation

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left( \frac{l}{t} \right)^2 = q \cdot U_{\text{Extrakt}} \quad (2.20)$$

ist die Flugzeit  $t$  der Ionen zum Detektor gegeben durch

$$t \propto \sqrt{m}, . \quad (2.21)$$

Hierbei bezeichnet  $m$  die Masse der Ionen,  $l$  die Länge der Driftstrecke,  $q$  die Ladung der Ionen und  $U_{\text{Extrakt}}$  die Extraktionsspannung. Detaillierte Erläuterungen der Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers sind unter anderem in [81, 82] zu finden.

Bei einem derartigen Experiment wird das Messsignal durch das sensitive Volumen, die Geschwindigkeits- und Emissionswinkelverteilungen und die geschwindigkeitsabhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit bestimmt. Trifft ein Teilchen auf einen Punkt auf der Oberfläche, so werden von diesem Punkt aus Teilchen gemäß dieser Verteilungen emittiert. Das Geschwindigkeitsfenster, aus welchem die Teilchen emittiert werden wird durch die Einstellungen des Timings des Experiments festgelegt. Die maximale Emissionsgeschwindigkeit, mit der ein Ion von der Probenoberfläche emittiert werden darf, um am Detektor nachgewiesen zu werden, wird durch die Verzögerung  $t_{\text{Stage Delay}}$  festgelegt. Die minimale Emissionsgeschwindigkeit wird zusätzlich durch die Länge des Primärionenpulses

## 2.3 Sekundärionen-Massenspektrometrie - SIMS

$t_{\text{Ionenpuls}}$  festgelegt. Somit gilt

$$v_{\min} = \frac{r}{t_{\text{Ionenpuls}} + t_{\text{Stage Delay}}} \quad \wedge \quad v_{\max} = \frac{r}{t_{\text{Stage Delay}}}. \quad (2.22)$$

Eine ausführliche Diskussion des Zustandekommens des Messsignals für Neutralteilchen findet sich in [83]. Analog zu dieser Herleitung ergibt sich für die Dichte an Ionen oberhalb der Probenoberfläche

$$n_m^{\pm} = N_P Y_m \frac{f_{\Omega}(\vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv \alpha_m^{\pm}(v) \frac{f_v(v)}{v}. \quad (2.23)$$

Hierbei bezeichnet  $N_P$  den Teilchenstrom auf die Probenoberfläche,  $f_{\Omega}(\vartheta, \varphi)$  die Emissionswinkelverteilung und  $r$  den Abstand zur Probenoberfläche,  $\vec{v}$  die Emissionsgeschwindigkeit und  $f_v(|\vec{v}|)$  deren Verteilungsfunktion und  $\alpha_m^{\pm}(v)$  die geschwindigkeitsabhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit.

Bei der Extraktion der Teilchen erreichen alle Ionen, welche sich innerhalb des sensitiven Volumens<sup>1</sup>  $V_{\text{Sens}}$  des Spektrometers befinden, den Detektor und können dort nachgewiesen werden. Das sensitive Volumen wird durch eine Transmissionsfunktion  $T(\vec{r})$  beschrieben, wodurch sich das Messsignal  $S_m^{\pm}$  zu

$$S_m^{\pm} = N_P Y_m \int d^3r \frac{f_{\Omega}(r, \vartheta, \varphi)}{r^2} T(r, \vartheta, \varphi) \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv \alpha^{\pm}(v) \frac{f(v)}{v} \quad (2.24)$$

$$= N_P Y_m \int_{V_{\text{Sens}}} d^3r \frac{f_{\Omega}(r, \vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv \alpha^{\pm}(v) \frac{f(v)}{v} \quad (2.25)$$

ergibt.

---

<sup>1</sup>Als sensitives Volumen wird das Volumen bezeichnet, aus dem das Spektrometer Ionen akzeptiert. Dieses Volumen hängt von der Bauart des Spektrometers und den experimentellen Parametern ab.

## 2.4 Laser-gestützte Nachionisation

Um nicht nur emittierte Ionen, sondern auch die emittierten Neutralteilchen einer massenspektrometrischen Analyse zugänglich zu machen, müssen diese nachträglich ionisiert werden, um sie durch die Extraktionsspannung in das Spektrometer beschleunigen zu können. Zu diesem Zweck haben sich Laser als das ideale Hilfsmittel herausgestellt. Im Gegensatz zu anderen Techniken wie der Elektronstoßionisation oder der Ionisation in einem Plasma weisen Laser keine Raumladungsbegrenzung für die Zahl der Photonen, und somit für die Nachionisationseffizienz, auf.

Mit den heute verfügbaren Lasern können verschiedene Nachionisationsansätze verfolgt werden.

**Einphotonen-Ionisation** Bei der Einphotonen-Ionisation (SPI, von engl. single photon ionization) reicht die Energie eines einzelnen absorbierten Photons  $h\nu$  aus, um die Ionisationsschwelle zu überwinden.

**Mehrphotonen-Ionisation** Bei der Mehrphotonen-Ionisation (MPI) reicht die Energie der einzelnen Photonen  $h\nu$  nicht aus, um ein Elektron vom Neutralteilchen abzulösen. Hier sind mehrere Photonen innerhalb kurzer Zeit, welche durch die Lebensdauer von virtuellen Zuständen bestimmt wird, für eine Ionisation der Neutralteilchen nötig. Dementsprechend müssen vergleichsweise hohe Leistungsdichten erreicht werden.

**Hochfeld-Ionisation** Bei der Hochfeld-Ionisation (SFI, von engl. strong-field ionization) wird das Licht nicht im Teilchen-Bild, sondern vielmehr als elektromagnetische Welle beschrieben. Die Feldstärke des elektrischen Anteils muss bei der SFI hoch genug sein, um das Kernpotential des Neutralteilchens derart zu verzerren, dass ein Elektron emittiert wird. Bei dieser Methode werden extrem hohe Leistungsdichten im Bereich von  $10^{15}\text{W}/\text{cm}^2$  benötigt, welche nur mit fs-Lasern erreicht werden.

In dieser Arbeit werden die SPI mit Hilfe von Vakuum-Ultraviolett (VUV)-Strahlung, im Weiteren VUV-SPI, und die SFI mit intensiver Infrarot (IR)-Strahlung zur Nachionisation der zerstäubten Teilchen verwendet. Beide Verfahren stellen eine Möglichkeit der „sanften“ Ionisation bei zerstäubten Molekülen dar, bei der die Photofragmentierung gering ist. Im Gegensatz zu diesen beiden Techniken kann bei der MPI die Photonenenergie aus der elektronischen Anregung in Schwingungsanregung transferiert werden, wodurch es zur Fragmentierung der Moleküle kommen kann. Im folgenden wird auf die VUV-SPI, IR-SFI und die Fokussierung von gaußförmigen Laserstrahlen genauer eingegangen.

### 2.4.1 Fokussierung von Laserstrahlen

Beim Durchgang von Laserstrahlen durch Linsen reichen die Gesetze der geometrischen Optik nicht mehr aus, da zusätzlich Beugungseffekte berücksichtigt werden müssen. So lässt sich zum Beispiel ein idealer Fokus nicht erreichen, sondern der Laserstrahl erreicht im Fokuspunkt lediglich einen minimalen Strahldurchmesser, welcher als Strahltaile bezeichnet wird. Die aus dieser Tatsache entstehenden Effekte sind insbesondere bei den stark fokussierten Laserstrahlen, welche für die IR-SFI verwendet werden, von Bedeutung.

Ein gaußförmiger Laserstrahl kann entweder durch die Angabe des Radius der Strahltaile  $w_0$  oder dessen Rayleigh-Länge  $z_R$  charakterisiert werden. Unter der Rayleigh-Länge versteht man den Abstand zur Position der Strahltaile, bei welchem sich der Strahlradius um den Faktor  $\sqrt{2}$  vergrößert hat. Über

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.26)$$

ist die Rayleigh-Länge mit dem Radius der Strahltaile  $w_0$  und der Wellenlänge des Nachionisationslasers  $\lambda$  verknüpft.

Um die Transformationsvorschriften an Linsen für einen derartigen gaußförmigen Strahl herzuleiten, muss der Laserstrahl als komplexe Kugelwelle beschrieben werden. Eine eingehende Behandlung der dabei auftretenden Effekte findet sich in [84], wobei hier nur die aus dieser Diskussion resultierenden Ergebnisse für die Fokussierung von Laserstrahlen vorgestellt werden sollen.

Beim Durchgang durch eine Linse ergibt sich für das Verhältnis der Strahltaile hinter der Linse  $w'_0$  zur Strahltaile vor der Linse  $w_0$

$$\frac{w'_0}{w_0} = \frac{f}{\sqrt{(a-f)^2 + z_R^2}}, \quad (2.27)$$

wobei  $a$  den Abstand zwischen der Position der Strahltaile vor der Linse zur Position der Linse darstellt.

Für einen möglichst kleinen Fokus hinter der Linse muss nun die Rayleigh-Länge groß werden. Dies ist am einfachsten zu realisieren, indem der Laserstrahl vor der Fokussierung möglichst stark aufgeweitet wird. Auf diese Art wird die Rayleigh-Länge  $z_R$  groß (vgl. Gleichung (2.26)) gegen den Term  $(a-f)^2$  in Gleichung (2.27) und es ergibt sich für den minimal möglichen Strahlradius

$$w'_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_0}. \quad (2.28)$$

Um den einfallenden Laserstrahl nicht durch die Linse zu beschneiden, muss für den Durchmesser der Linse  $D$  gelten  $D \geq 2w_0$ . Wird diese Bedingung eingehalten,

## 2 Grundlagen

so ergibt sich für den Durchmesser der Strahltaile nach Durchlaufen der Linse

$$w'_0 \geq \frac{2f\lambda}{\pi D}. \quad (2.29)$$

### 2.4.2 Einphotonen-Ionisation

Bei der Einphotonen-Ionisation werden Laser mit hohen Photonenenergien, deren Wellenlängen üblicherweise im Bereich des UV bzw. VUV (**V**akuum-**U**ltraviolett) liegen, verwendet. Zu diesem Zweck eignen sich F<sub>2</sub>-Excimer-Laser besonders gut, welche Lichtpulse mit einer Wellenlänge  $\lambda = 157$  nm und somit einer Photonenenergie von  $h\nu = 7,88$  eV emittieren.

Für Atome führt die Absorption eines Photons zur Ionisation des Neutralteilchens, da hier der Ionisationsquerschnitt  $\sigma_i$  gleich dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma_a$  ist<sup>2</sup>. Im Falle von Clustern oder Molekülen steigt der Absorptionsquerschnitt mit steigender Molekül- bzw. Cluster-Größe an [85] und es gilt nicht mehr  $\sigma_a = \sigma_i$ . Für Moleküle und Cluster kommt als zusätzlicher Kanal für die absorbierte Photonenenergie noch die Schwingungs- oder Rotationsanregung des Moleküls oder Clusters hinzu. Neben der Photoionisation kann es so zur dissoziativen Ionisation durch die Fragmentierung der Cluster oder Moleküle kommen. Die Photoionisationseffizienz ergibt sich nach [86] zu

$$\alpha_0(P_L) = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} \left[ 1 - \exp \left\{ -(\sigma_a) \frac{\Delta t}{h\nu} P_L \right\} \right] \cdot \exp \left( -\sigma_f^i \frac{\Delta t}{h\nu} P_L \right). \quad (2.30)$$

Hierbei bezeichnet  $P_L$  die Leistungsdichte des Ionisationslasers,  $\Delta t$  die Wechselwirkungsdauer des Laserpulses mit den Neutralteilchen und  $\sigma_a$  den Absorptionsquerschnitt. Das Verhältnis aus Ionisationsquerschnitt  $\sigma_i$  und Absorptionsquerschnitt  $\sigma_a$  wird auch als „Branching ratio“

$$\phi = \frac{\sigma_i}{\sigma_a} \quad (2.31)$$

bezeichnet.

Der Absorptionsquerschnitt setzt sich zusammen aus dem Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_i$  und den Photo-Fragmentierungsquerschnitten  $\sigma_f^x$  für Ionen ( $x = i$ ) und Neutralteilchen ( $x = 0$ ), wobei gilt

$$\sigma_a = \sigma_i + \sigma_f^0 - \sigma_f^i. \quad (2.32)$$

Für den Fall, dass sich die Fragmentierungsquerschnitte nicht sonderlich unterscheiden, heben sich die beiden Anteile  $\sigma_f^0$  und  $\sigma_f^i$  gegenseitig auf und Gleichung

---

<sup>2</sup>In diesem Zusammenhang ist jedoch anzumerken, dass durch die Anregung mehrerer Elektronen angeregte Zustände entstehen können, deren Lebensdauern stark variieren und durchaus einige ms betragen können, welche zur Auto-Ionisation führen.

(2.30) vereinfacht sich zu

$$\alpha_0 = \left[ 1 - \exp \left\{ \sigma_i \frac{\Delta t}{h\nu} P_L \right\} \right] \cdot \exp \left( -\sigma_f^i \frac{\Delta t}{h\nu} P_L \right) \quad (2.33)$$

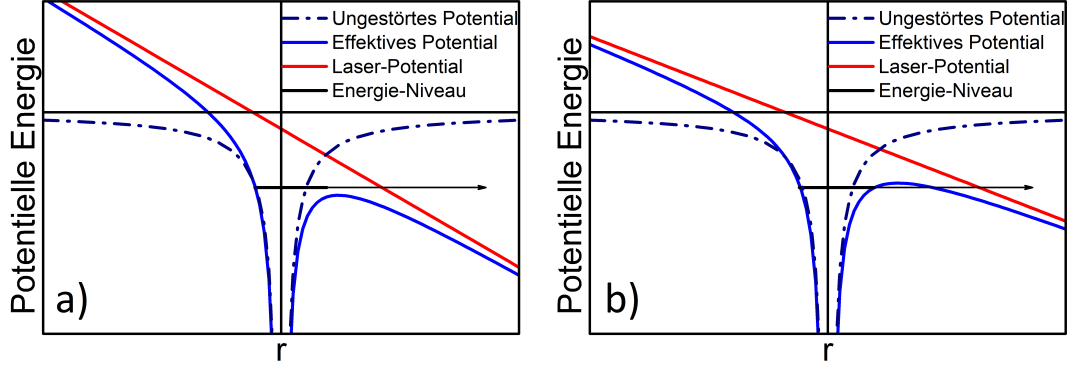
und es gilt für die Branching ratio  $\phi \simeq 1$ . Gleichung (2.33) gilt unter der Annahme einer vom Ladungszustand der zerstäubten Teilchen unabhängigen Photofragmentierung. Dies ist dann der Fall, wenn sich bei der Ionisation die Struktur der Moleküle oder Cluster nicht sonderlich verändert. In diesem Fall wird die Fragmentierung durch Absorption eines Photons vernachlässigbar.

Für atomare Neutralteilchen vereinfacht sich Gleichung (2.30) zu

$$\alpha^0(P_L) = \left( 1 - \exp \left( -\sigma_i \frac{\Delta t}{h\nu} P_L \right) \right). \quad (2.34)$$

Eine eingehende Diskussion der Zusammenhänge bei der Einphotonen-Ionisation findet sich in [83, 86–88].

## 2.4.3 Hochfeld-Ionisation



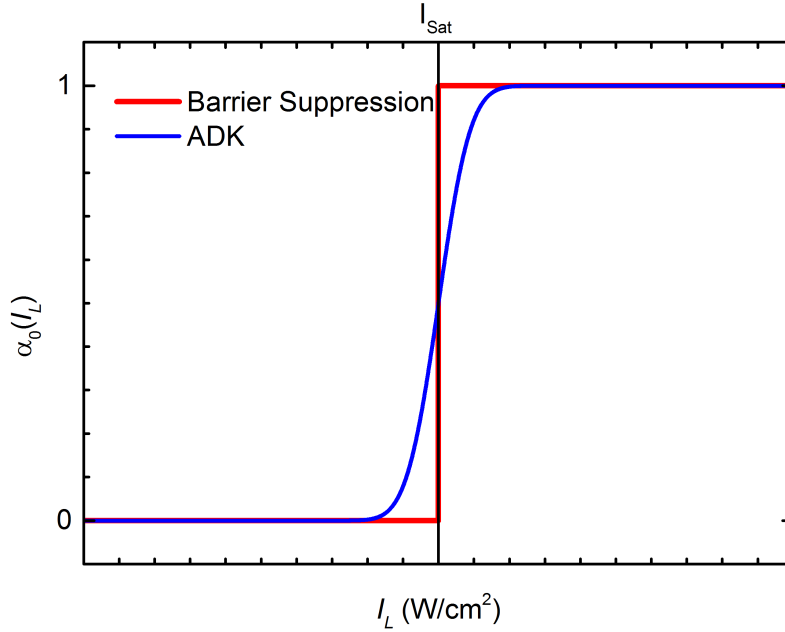
**Abbildung 2.6:** Bei der SFI wird das Kernpotential (blau, gestrichelt) mit dem vom Nachionisationslaser erzeugten Potential (rot) überlagert. Das sich aus dieser Superposition ergebende effektive Potential (blau, durchgezogen) führt zu einer Absenkung der Potentialbarriere für die gebundenen Elektronen. Im Falle der „Barrier-Suppression“ (a)) sinkt die Potentialbarriere unter die potentielle Energie des gebundenen Zustands (schwarz), im Falle der Tunnel-Ionisation (b)) wird die Barriere nur so weit reduziert, dass ein quantenmechanisches Tunneln möglich wird.

Im Falle der Hochfeld-Ionisation stellt sich die Situation deutlich komplizierter dar. Hier wird nicht ein einzelnes Photon absorbiert, sondern das vom Nachionisationslaser erzeugte Feld erreicht Feldstärken, welche vergleichbar sind mit denen der intra-atomaren Felder. Ein einfaches Bild dieser Situation liefert das „Barrier-Suppression“-Modell, welches in Abbildung (2.6 a)) dargestellt ist. Als dunkelblaue unterbrochene Linie ist das ungestörte Kernpotential eingezeichnet. Das Potential des intensiven Feldes, welches vom Laser hervorgerufen wird, ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Steigung dieses Potentials stellt die elektrische Feldstärke des Laserfeldes dar. Die Superposition dieser beiden Potentiale führt zu dem effektiven Potential, das als durchgezogene blaue Linie dargestellt ist. Durch die starke Verzerrung des Potentials wird die Potentialbarriere für ein Elektron, welches sich auf dem schwarz eingezeichneten Energie-Niveau befindet, soweit herabgesenkt, dass es den vom Kern erzeugten Potentialtopf verlassen kann. Die Idee bei dieser Art der Beschreibung der Feldionisation ist, dass ab einer bestimmten Sättigungsintensität  $I_{Sat}$  die Nachionisationseffizienz den Wert 1 annimmt. Unterhalb dieser Sättigungsintensität besitzt die Nachionisationseffizienz den Wert 0. Es gilt also

$$\alpha_0(I_L) = \begin{cases} 0, & \text{für } I_L < I_{Sat} \\ 1, & \text{für } I_L \geq I_{Sat}. \end{cases} \quad (2.35)$$

Genauere quantenmechanische Rechnungen führen auf einen komplizierteren Zusammenhang, da Elektronen nicht einfach über die Barriere den Potentialtopf





**Abbildung 2.7:** Nachionisationseffizienz  $\alpha_0$  bei der SFI in Abhängigkeit der Intensität  $I_L$ . Die rote Kurve zeigt den Verlauf bei der „Barrier-Suppression“-Beschreibung, die blaue Kurve skizziert den Verlauf bei quantenmechanischen Rechnungen wie der ADK-Theorie.

verlassen, sondern ein kleiner Anteil ihrer Wellenfunktion dennoch an der Potentialbarriere reflektiert wird. Jedoch werden nicht nur Teile der Wellenfunktion der Elektronen an der Barriere reflektiert, sondern es ist auch im Falle einer noch vorhandenen Barriere (2.6b)) ein quantenmechanisches Tunneln möglich, sodass es trotz noch nicht erreichter Sättigungsintensität  $I_{\text{Sat}}$  zur Ionisation der zerstäubten Teilchen kommen kann. Der Bereich, ab dem ein quantenmechanisches Tunneln zur Nachionisation der zerstäubten Teilchen führt, wird durch den Keldysh-Parameter [89]

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_i}{2U_P}} \quad (2.36)$$

charakterisiert, wobei  $E_i$  die Ionisierungsenergie und  $U_P$  das ponderomotive Potential darstellen. Dieses Potential lässt sich gemäß  $U_P = 9,3 \cdot 10^{-20} \cdot I_L \cdot \lambda^2$  [eV] aus den Parametern des Nachionisationslasers berechnen, wobei die Intensität  $I_L$  in  $\text{W/cm}^2$  und die Wellenlänge  $\lambda$  in nm angegeben werden. Ein Keldysh-Parameter von  $\gamma \gg 1$  kennzeichnet hierbei den Bereich der MPI und  $\gamma \ll 1$  den Bereich der Tunnelionisation [83].

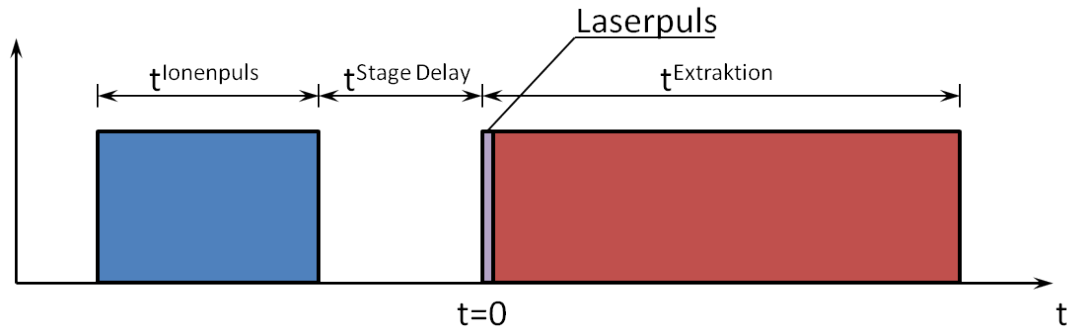
Eine Möglichkeit, diese quantenmechanischen Effekte zu berücksichtigen und die Ionisationseffizienz zu berechnen, stellt die –nach ihren Entwicklern Ammosov, Delone und Krainov benannte– ADK-Theorie [90] dar.

## 2 Grundlagen

## 2.5 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie - SNMS

Bei der Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie werden im Gegensatz zur SIMS (Kapitel 2.3) nicht nur die emittierten Ionen, sondern auch die emittierten Neutralteilchen analysiert. Um diese Neutralteilchen der Analyse zugänglich zu machen, werden Nachionisationsverfahren mit einem SIMS-Experiment kombiniert.

Zu diesem Zweck wird zusätzlich zum Primärionenpuls und zum Extraktionspuls



**Abbildung 2.8:** Zeitlicher Ablauf eines SNMS-Experiments mit verzögerter Extraktion. Zusätzlich zu den Pulsen in Abbildung (2.5) wird mit dem Beginn des Extraktionspulses ein Laserpuls zur Nachionisation der zerstäubten Neutralteilchen erzeugt.

noch ein Laserpuls generiert. Dieser Puls wird im Allgemeinen unmittelbar vor bzw. zeitgleich mit dem Beginn des Extraktionspulses gefeuert, um gleiche experimentelle Bedingungen für Sekundärionen und Sekundärneutralteilchen sicherzustellen. Abbildung (2.8) zeigt den zeitlichen Ablauf eines Experiments mit verzögerter Extraktion und lasergestützter Nachionisation.

Bei der lasergestützten Nachionisation der zerstäubten Teilchen wird der Laserpuls knapp oberhalb der Oberfläche in die Wolke der zerstäubten Teilchen gefeuert. Aus diesem Grund ist die verzögerte Extraktion besonders gut für die Extraktion der zerstäubten Teilchen in Kombination mit lasergestützter Nachionisation geeignet. Da bei dieser Extraktionsart die emittierten Teilchen aus einem Volumen oberhalb der Oberfläche extrahiert werden, lässt sich der Laserpuls mit dem sensitiven Volumen des Spektrometers  $V_{\text{Sens}}$  zur Deckung bringen.

Für die Dichte der Neutralteilchen  $n_m^0$  oberhalb der Probe ergibt sich analog zur Dichte der Ionen  $n_m^\pm$  (Gl. (2.23))

$$n_m^0 = N_P Y_m \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv \left[ 1 - \alpha_m^+ - \alpha_m^-(v) \right] \frac{f_v(v)}{v}. \quad (2.37)$$

## 2 Grundlagen

Das Neutralteilchensignal  $S^0$  ergibt sich nun mit der Nachionisationseffizienz  $\alpha_m^0$ , welche den Anteil an nachionisierten Neutralteilchen darstellt, und der Transmissionsfunktion des Spektrometers  $T(r, \vartheta, \varphi)$  zu

$$\begin{aligned} S_m^0 &= N_P Y_m \alpha_m^0 \int d^3r \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} T(r, \vartheta, \varphi) \int_{v_{min}}^{v_{max}} dv \left[ 1 - \alpha_m^+(v) - \alpha_m^-(v) \right] \frac{f_v(v)}{v} \\ &= N_P Y_m \alpha_m^0 \int_{V_{Sens}} d^3r \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{min}}^{v_{max}} dv \left[ 1 - \alpha_m^+(v) - \alpha_m^-(v) \right] \frac{f_v(v)}{v}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Wird jedoch der Laserpuls zur Nachionisation der zerstäubten Neutralteilchen zeitgleich mit dem Extraktionspuls gefeuert, so werden nicht nur die Neutralteilchensignale, sondern auch die Signale der als positives Ion zerstäubten Teilchen gemessen. Unter der Annahme einer gleichen Emissionsgeschwindigkeits- und Emissionswinkelverteilung der positiven Ionen und der Neutralteilchen ergibt sich so für das gemeinsame Messsignal

$$S^{0,+} = N_P Y_m \int_{V_{Sens}} d^3r \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{min}}^{v_{max}} dv \alpha_m^0 \left\{ \left[ 1 - \alpha_m^+(v) - \alpha_m^-(v) \right] + \alpha_m^+(v) \right\} \frac{f_v(v)}{v} \quad (2.39)$$

Im Allgemeinen gilt für die Ionisierungswahrscheinlichkeiten jedoch  $\alpha_m^\pm(v) \ll 1$ , sodass sich Gleichung (2.39) auch als

$$\begin{aligned} S^{0,+} &\approx N_P Y_m \alpha^0 \int_{V_{Sens}} d^3r \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \int_{v_{min}}^{v_{max}} dv \frac{f_v(v)}{v} \\ &= N_P Y_m \alpha_m^0 \eta^0, \end{aligned} \quad (2.40)$$

darstellen lässt, wobei  $\eta^0$  eine gerätespezifische Größe bezeichnet, welche die Dimension einer Zeit besitzt.

## 2.6 Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit

Bei der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_m^+$  müssen die experimentellen Bedingungen möglichst genau festgelegt sein. Das bedeutet, dass die Emissionswinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  festgelegt sein müssen und die Messung geschwindigkeitsaufgelöst erfolgen muss. Zur Festlegung der Emissionswinkel muss das sensitive Volumen des Spektrometers möglichst stark eingeschränkt werden und die Emission der zerstäubten Teilchen idealerweise durch eine Punktquelle beschrieben werden können, wobei dies zum Beispiel mit einer hochfokussierenden Flüssigmetall-Ionenquelle erreicht werden kann. Zur Messung der Geschwindigkeitsabhängigkeit wird ein kurzer Primärionenpuls der Größenordnung 100 ns verwendet und die Verzögerung zwischen Primär- und Extraktionspuls variiert.

Für die Messsignale ergibt sich somit

$$S_m^\pm = N_P Y_m \alpha_m^\pm(v) \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \frac{f_v(v)}{v} \Delta V \Delta v \quad (2.41)$$

und

$$S_m^{0,+} = N_P Y_m \left\{ \alpha^0 \left[ 1 - \alpha_m^+(v) - \alpha_m^-(v) \right] + \alpha_m^+ \right\} \frac{f_\Omega(\vartheta, \varphi)}{r^2} \frac{f_v(v)}{v} \Delta V \Delta v. \quad (2.42)$$

Wird eine Spezies bei der Zerstäubung als Ion zerstäubt, so wird es vorzugsweise entweder als nur positives oder nur als negatives Ion emittiert. Somit lässt sich die gemessene Ionisierungswahrscheinlichkeit für positive Ionen gemäß

$$\alpha_{m,\text{gem}}^+(v) = \frac{S_m^+}{\frac{1}{\alpha_m^0} (S_m^{0,+} - S_m^+) + S_m^+} \quad (2.43)$$

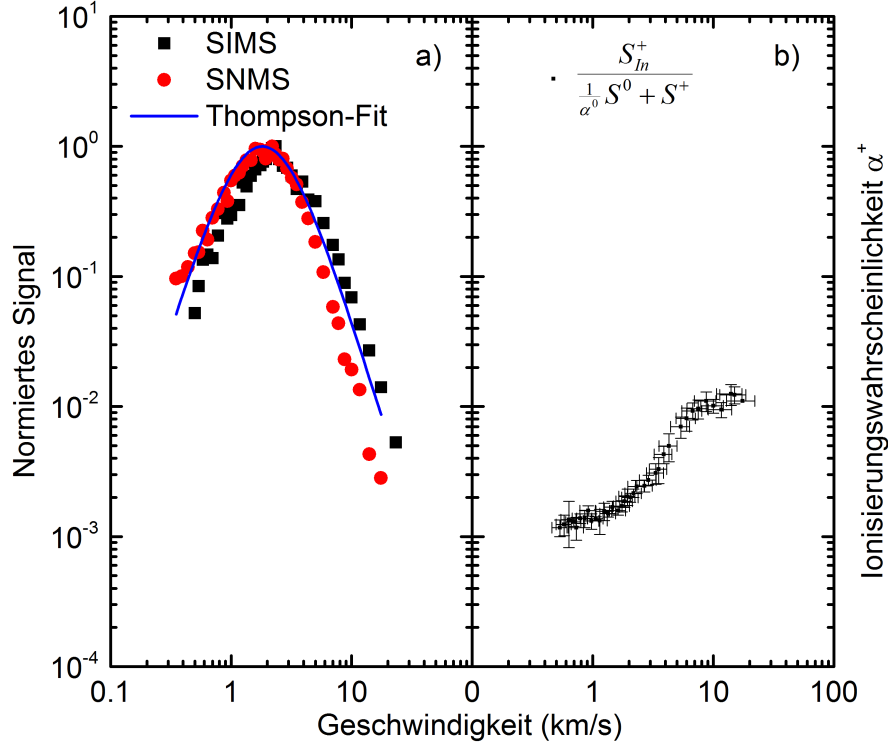
und für negative Ionen

$$\alpha_{m,\text{gem}}^-(v) = \frac{S_m^-}{\frac{1}{\alpha_m^0} S_m^{0,+} + S_m^-} \quad (2.44)$$

berechnen. Für kurze Ionenpulse und somit ein schmales Geschwindigkeitsfenster für die Akzeptanz der zerstäubten Teilchen gilt  $\alpha_m^\pm(v) \approx \alpha_{m,\text{gem}}^\pm(v)$ .

Anders stellt sich die Situation für die Messung mit ausgedehnten Beschussflecken und langen Primärionenpulsen dar. In diesem Fall wird nicht die Ionisierungswahrscheinlichkeit für festgelegte Emissionswinkel und Emissionsgeschwindigkeiten sondern für die gesamte Verteilungsfunktion gemessen und die Integration über die Geschwindigkeit in Gleichung (2.25) und (2.39) kann nicht mehr angenähert werden. In diesem Fall gilt für die aus dem Messsignal bestimmte mittlere

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.9:** Geschwindigkeitsverteilung (a) und Geschwindigkeitsabhängigkeit (b) der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Indium unter 5keV Ar<sup>+</sup>-Beschuss. Daten aus [78]

### Ionisierungswahrscheinlichkeit im Allgemeinen

$$\bar{\alpha}_{m,\text{gem}}^+ = \frac{S_m^+}{\frac{1}{\alpha_m^0} (S_m^{0,+} - S_m^+) + S_m^+} \neq \bar{\alpha}_m^+. \quad (2.45)$$

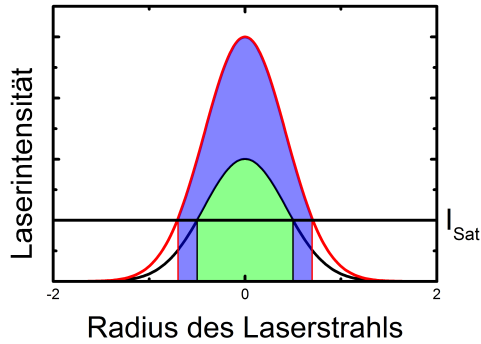
Der aus den Messsignalen bestimmte Wert stellt daher einen mit der Emissionsgeschwindigkeit gewichteten Mittelwert der Ionisierungswahrscheinlichkeit dar und geht nur dann in die mittlere Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\bar{\alpha}_m^+$  über, wenn die Anhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Geschwindigkeit lediglich schwach ausgeprägt ist.

Die Emissionsgeschwindigkeiten für Indium wurden von *Mazarov et al.* unter 5keV Ar<sup>+</sup>-Beschuss gemessen. Diese folgen, wie im Bereich der linearen Stoßkaskade zu erwarten, einer Thompson-Geschwindigkeitsverteilung [78]. Abbildung (2.9) zeigt die Geschwindigkeits- und Ionisierungswahrscheinlichkeiten, welche in diesen Experimenten gemessen wurden. In diesem Fall liegt das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung im Bereich der stärksten Variation der Ionisierungswahrscheinlichkeit mit der Geschwindigkeit. Allerdings variiert die Ionisierungswahrscheinlichkeit lediglich um eine Größenordnung über den gesamten Messbereich, während die Geschwindigkeitsverteilung um über zwei Größenordnungen

## 2.6 Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit

gen hin zu größeren Emissionsgeschwindigkeiten abfällt. Der größte Beitrag zur nach Gleichung (2.45) bestimmten Ionisierungswahrscheinlichkeit wird demnach von Ionen, welche mit Geschwindigkeiten um 2-3km/s emittiert werden, geliefert. Für Teilchen, welche unter Spike-Bedingungen emittiert werden, wird der Effekt durch Geschwindigkeitsabhängigkeiten der Ionisierungswahrscheinlichkeit weniger ins Gewicht fallen, da hier die Emissionsgeschwindigkeitsverteilung hin zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben ist [34].

Bei einem nicht ideal ausgeleuchteten Volumen, wie es zum Beispiel bei der SFI der Fall ist, muss das SNMS-Signal noch mit dem ausgeleuchteten Anteil des sensitiven Volumens gewichtet werden.



**Abbildung 2.10:** Volumenausdehnung bei einer Erhöhung der Laserleistung bei der Hochfeldionisation. Der zentrale grüne Bereich trägt bereits zu Beginn der Messung zum Messsignal bei. Bei einer Verdoppelung der Laserleistung tragen auch die blauen Bereiche zum Signal bei. Hierbei entspricht die schwarze Kurve  $I_0 = 2 \cdot I_{Sat}$

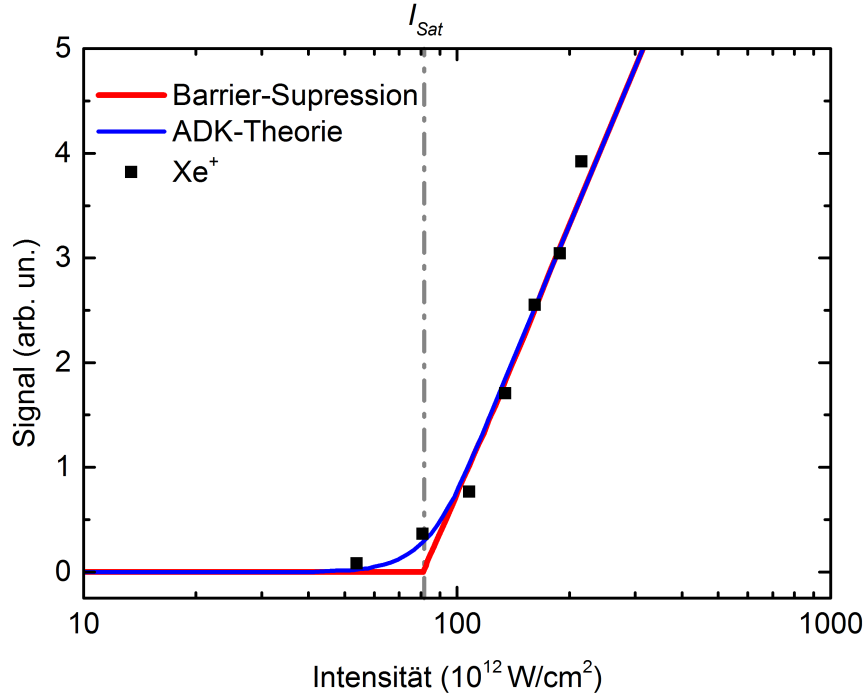
Bei der SFI wird das sensitive Volumen des Spektrometers in der Regel nur zu wenigen Prozent ausgeleuchtet. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die für die Ionisation benötigten Feldstärken nur mit stark fokussierten Laserstrahlen erreichbar sind. Dies führt neben dem „Under-sampling“, also dem unvollständigen Ausleuchten des sensitiven Volumens, zu einer Abhängigkeit des ausgeleuchteten Bereichs von der Laserintensität. In Abschnitt 2.4.3 wurde für den Fall der Barrier-Suppression die Sättigungsintensität  $I_{Sat}$  eingeführt, oberhalb derer die Nachionisationseffizienz  $\alpha^0$  von 0 auf 1 springt. Bei einem vollständig ausgeleuchteten Volumen oder einem zylindrischen Laserstrahl ändert sich oberhalb dieses Schwellwerts somit bei einer Erhöhung der Laserintensität das gemessene Signal nicht mehr.

Realistische Laserstrahlen, welche zur IR-SFI verwendet werden, weisen ein gaußförmiges Strahlprofil gemäß

$$I_L(r) = I_0 \cdot \exp\left\{-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad \text{mit } \sigma = \frac{w_0}{\sqrt{2}} \quad (2.46)$$

auf, wobei  $r$  den Abstand zur Strahlachse,  $I_0$  das Intensitätsmaximum und  $w_0$  den Radius der Strahltaile bezeichnen. Bei der Verwendung eines derartigen Laserstrahls sättigt jedoch das Signal zunächst im Zentrum des Laserstrahls. Wird nun die Intensität des Nachionisationlasers weiter erhöht, so tragen auch die Rand-

## 2 Grundlagen



**Abbildung 2.11:** Sättigungsverhalten bei der IR-SFI. Die rote Kurve stellt den erwarteten Verlauf des Messsignals nach der Barrier-Suppression-Methode dar. In blau ist der Signal-Verlauf eingezeichnet, welcher nach der ADK-Theorie erwartet wird [26]. Die schwarzen Daten-Punkte zeigen das Sättigungsverhalten von Xenon.

bereiche des Laserstrahls zum Messsignal bei, da auch Bereiche aus den Flanken des Laserstrahls die Sättigungsintensität übersteigen.

In Abbildung (2.10) ist das Profil eines gaußförmigen Laserstrahls dargestellt. Der nach dem Barrier-Suppression Modell zum Messsignal beitragende Anteil ist grün hinterlegt. Verdoppelt man nun bei gleicher Halbwertsbreite die Laserintensität (rote Kurve), so tragen zusätzlich die blau hinterlegten Bereiche zum Messsignal bei.

Abbildung (2.11) zeigt den erwarteten Signal-Verlauf, wie er bei der Beschreibung durch die Barrier-Suppression (rot) und der ADK-Theorie (blau) erwartet wird [26]. Zusätzlich ist der gemessene Signal-Verlauf für die Nachionisation von Xenon eingezeichnet. Durch den Sprung der Nachionisationseffizienz bei der Beschreibung mit Hilfe des Barrier-Suppression-Modells steigt ab der Sättigungsintensität das Messsignal, unter der Annahme eines zylindersymmetrischen Ionisationsbereichs der Länge  $l$ , lediglich aufgrund der Volumenausdehnung mit

$$S \propto \underbrace{\pi r_L^2 l c}_{V_{\text{Ioni}}} \quad (2.47)$$



## 2.6 Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit

an [26]. Hierbei bezeichnen  $r_L$  den Radius des gaußförmigen Strahls an der Stelle, an welcher die Intensität auf  $I_{Sat}/e$  abgefallen ist,  $c$  die Konzentration der Neutralteilchen und  $V_{Ioni}$  das Ionisationsvolumen<sup>3</sup>. Eine Möglichkeit, die Forderung nach einem parallelen, zylindersymmetrischen Laserstrahl für die IR-SFI zu erfüllen, ist das sensitive Volumen des Spektrometers derart mit einer schlitzförmigen Blende auf die Rayleigh-Länge  $2 \cdot z_R$  zu beschränken, dass sich für Gleichung(2.47)

$$S \propto \pi r_L^2 z_R c \quad (2.48)$$

ergibt.

Der Verlauf der blauen Kurve ergibt sich bei der Beschreibung des Messsignals mit Hilfe der ADK-Theorie. In diesem Fall gibt es keinen scharfen Knick mehr bei der Sättigungsintensität  $I_{Sat}$ . Aufgrund der quantenmechanischen Effekte, wie dem Tunneln durch die Barriere oder der Reflexion der Wellenfunktion an einer eigentlich überwindbaren Barriere, gibt es keinen scharfen Sprung der Ionisierungswahrscheinlichkeit mehr, sondern eine Abhängigkeit von der Intensität des Nachionisationslasers, wie sie in Abbildung (2.7) skizziert ist. Durch Extrapolation des linearen Bereichs des Signals auf die x-Achse lässt sich analog zum Barrier-Suppression-Modell die Sättigungsintensität  $I_{Sat}$  bestimmen, oberhalb derer der Signalzuwachs primär durch die Ausdehnung des Ionisationsvolumens bestimmt wird.

Durch eine genauere Betrachtung des Signalverlaufs lässt sich die Nachionisationseffizienz  $\alpha^0(I_L)$  aus Abbildung (2.11) bestimmen. Hierzu ermittelt man bei einer bestimmten Laserintensität  $I_L$  die Steigung der Tangente an die Kurve. Das Verhältnis dieser Tangentensteigung zur Steigung der Asymptote, welche sich für eine vollständig gesättigte Ionisation nach dem Barrier-Suppression-Modell ergibt, stellt dann die effektive Nachionisationseffizienz bei der Laserintensität  $I_L$  dar.

---

<sup>3</sup>Unter Ionisationsvolumen wird in diesem Zusammenhang das Volumen bezeichnet, in welchem der Laser die Neutralteilchen nachionisiert.



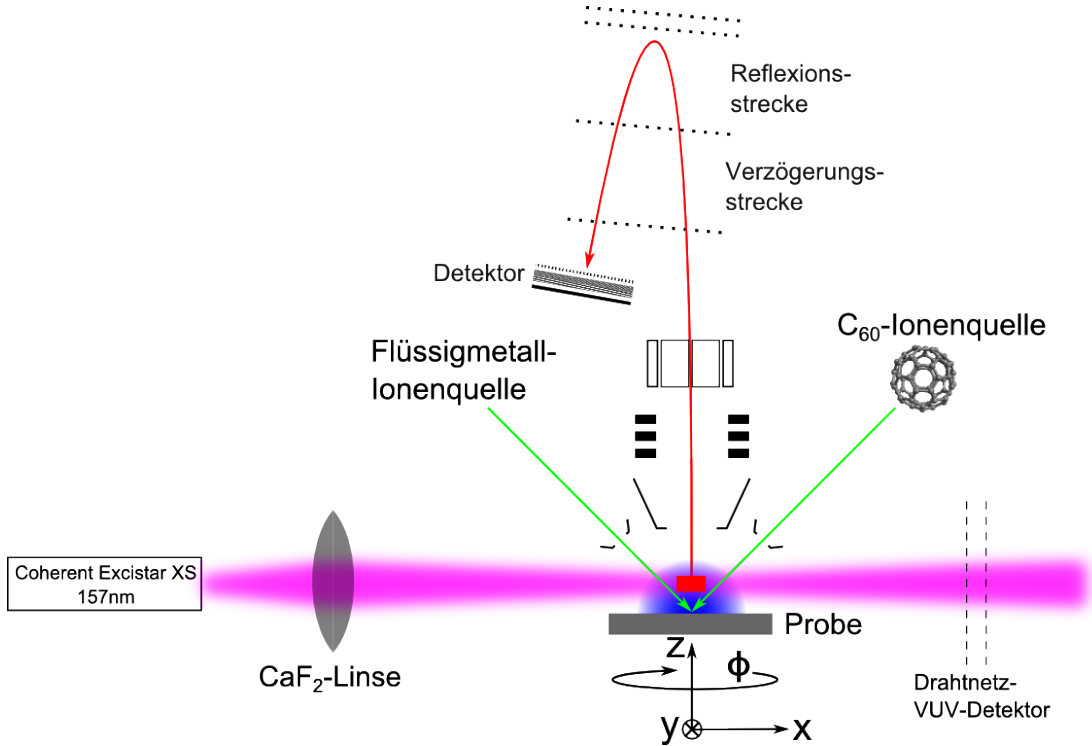
# 3 Experimenteller Aufbau

<b>3.1</b>	<b>Das Bio-ToF</b>	<b>56</b>
3.1.1	Das Bio-ToF in Duisburg	56
	Die Präparationskammer	57
	Die Analysekammer	57
	Die Laseranalysekammer	63
	Das Flugzeit-Massenspektrometer	65
	Das Lasersystem	67
3.1.2	Das Bio-ToF an der Pennsylvania State University	67
<b>3.2</b>	<b>Das MeV-ToF</b>	<b>69</b>
3.2.1	Nicht dem Strahl ausgesetzter Strang	70
	Schleusenkammer	70
	Präparationskammer	70
	AFM/STM-Kammer	70
3.2.2	Dem Strahl ausgesetzter Strang	71
	Der UHV-Bestrahlplatz	71
	Der UNILAC	74

In diesem Kapitel werden die experimentellen Aufbauten, die zu Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, beschrieben.

Um bei der Analyse Verunreinigungen durch Adsorbate aus der umgebenden Atmosphäre zu vermeiden ist es unumgänglich die Experimente im Ultrahoch-Vakuum (UHV) durchzuführen. Aus diesem Grund wurden sämtliche Experimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, an UHV-Rezipienten durchgeführt, welche alle einen Enddruck im Bereich von  $10^{-10}$  mbar bis einigen  $10^{-9}$  mbar erreichen.

### 3.1 Das Bio-ToF



**Abbildung 3.1:** Schematische Übersichtszeichnung der Bio ToF Anlage[91].

Das Bio ToF ist eine Anlage zur Flugzeitmassenspektrometrie, welche in Zusammenarbeit mit der Firma Kore-Technologies an der Pennsylvania State University entwickelt wurde [92]. Diese Anlage zeichnet sich durch einen für ToF-SIMS-Experimente ungewöhnlich großen Abstand zwischen Probenoberfläche und Eintrittsöffnung in das Spektrometer aus. Üblicherweise beträgt dieser Abstand in modernen Geräten nur wenige Millimeter. Im Bio-ToF-Experiment liegt der Abstand zwischen Probe und Eintrittsöffnung bei etwa 13-20mm und ermöglicht es so, den Laserstrahl oberhalb der Probe durch die Wolke der zerstäubten Teilchen zu justieren, ohne die Probe oder die Ionenoptik mit dem Laserstrahl zu treffen.

Im Folgenden wird zunächst eine Übersicht über das verwendete Experiment in Duisburg gegeben und im Anschluss auf die Unterschiede zur Anlage an der Pennsylvania State University eingegangen.

#### 3.1.1 Das Bio-ToF in Duisburg

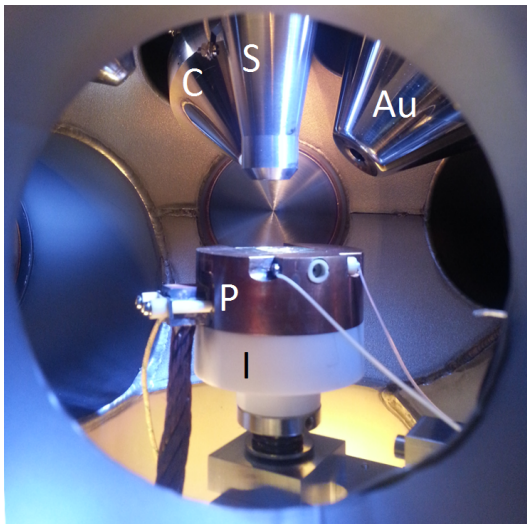
Das Experiment besteht aus vier Vakuum-Rezipienten, welche im Einzelnen die Präparationskammer mit Schleuse, die Analysekammer, das Flugzeit-Massen-

pektrometer und die Laser-Analyse-Kammer umfasst. Die Analyse-Kammer und Laser-Analyse-Kammer sind in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt.

#### Die Präparationskammer

Die Präparationskammer bietet die Möglichkeit, Metallschichten auf Proben aufzudampfen. Außerdem befindet sich hier die Probenschleuse, welche einen schnellen Probenwechsel innerhalb weniger Minuten ermöglicht. Die Kammer wird über eine Turbomolekularpumpe evakuiert und lässt sich zum Probentransfer und Aufdampfen über Ventile vom Rest der Anlage abtrennen. Sonst dient die Kammer als differentielle Pumpstufe für das Spektrometer.

#### Die Analysekammer



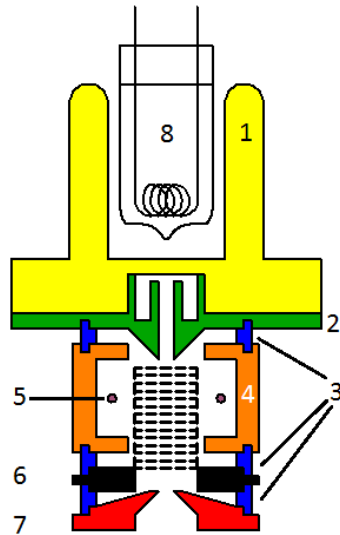
**Abbildung 3.2:** Blick in die Analysekammer des Bio-ToFs. In der Mitte der Kammer ist der Probenträger (P) aus Kupfer inklusive montierter Probe und elektrischen Zuleitungen zu erkennen. Zur elektrischen Isolation gegen die Vakuumkammer ist dieser auf einem Keramik-Isolator (I) aufgebaut. Senkrecht oberhalb der Probe befindet sich die Ionenoptik mit Eintrittsöffnung des Spektrometers (S). Unter einem Winkel von  $45^\circ$  sind die Goldquelle (Au, rechts) und  $C_{60}$ -Quelle (C, links) montiert.

Die Analysekammer enthält den Probenmanipulator, mit dessen Hilfe die Proben in xyz-Richtung computergestützt unterhalb der Eintrittsöffnung des Spektrometers positioniert und um die Probennormale rotiert werden können. Je nach Probenträger bietet dessen Aufbau die Möglichkeit, den Primärionenstrom mit Hilfe eines Faraday-Cups zu messen, bei dem die Deckelektrode unabhängig vom Rest des Auffängers kontaktiert werden kann. Die in dieser Arbeit verwendeten Probenträger wurden speziell entwickelt, um die Probenoberfläche auf einer konstanten Höhe zu halten, so dass sich bei einem Wechsel der Probe weder der Beschusspunkt durch die Ionenquelle noch die Lage des sensitiven Volumens verschiebt oder gar der Laserstrahl die Probenoberfläche trifft. Die Ionenquellen zur Analyse der Probe sind unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probennormalen montiert und senkrecht über der Probe ist das eigentliche Flugzeitspektrometer installiert, dessen Extraktionsoptik mit der Eintrittsöffnung bis auf 13mm oberhalb

### 3 Experimenteller Aufbau

des Kammermittelpunktes in diese hineinragt (Abb.(3.2)). Zur Analyse und zum Abtrag der Probenoberfläche stehen zwei verschiedene Ionenquellen zur Verfügung: Zum einen eine Flüssigmetall-Ionenquelle (LMIS, vom engl. Liquid Metal Ion Source, oder auch LMIG, vom engl. Liquid Metal Ion Gun) und zum anderen eine  $C_{60}$ -Clusterionenquelle.

Um bei abgetrennter Präparationskammer das UHV aufrecht erhalten zu können, verfügt die Analysesekammer über eine Ionengetterpumpe. Zusätzlich werden die Ionenquellen differentiell gepumpt. Zu diesem Zweck verfügt die LMIS über eine eigene Ionengetterpumpe und die  $C_{60}$ -Quelle über eine Turbomolekularpumpe.

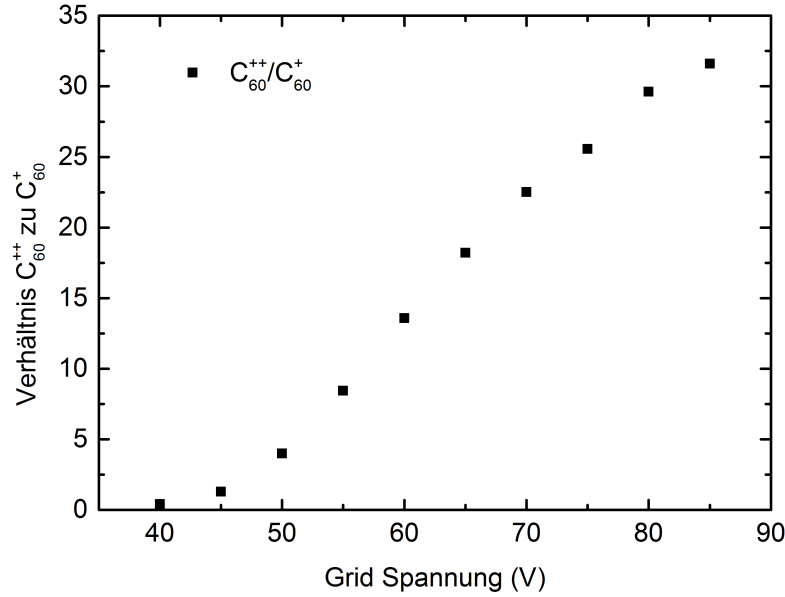


**Abbildung 3.3:** Verdampfer und Ionisationseinheit der  $C_{60}$ -Clusterquelle. 1: Kupferzylinder, 2:  $C_{60}$ -Reservoir, 3: Isolatorringe, 4: Repellor, 5: Filament, 6: Gitter (Grid), 7: Extraktor, 8: Halogenlampe.

**Die  $C_{60}$ -Ionenquelle** Das Experiment verfügt über eine Ionenquelle, welche  $C_{60}$ -Clusterionen mit den Ladungszuständen  $C_{60}^+$  und  $C_{60}^{++}$  zur Verfügung stellt. Die Selektion der Ionen kann entweder durch einen Flugzeitfilter oder über die Wahl der Parameter für die Ionisation der  $C_{60}$ -Cluster erfolgen. Die Selektion mit Hilfe des Flugzeitfilters ist schärfer, jedoch nur für kurze Ionenpulse in der Größenordnung von 100ns möglich. Da für SNMS-Experimente im Allgemeinen längere Pulse, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, verwendet werden, wurde bei den Messungen in dieser Arbeit die Selektion der Ionen durch Anpassung der Parameter innerhalb der Ionisationseinheit (Abb.(3.3)) der Quelle, wie in [88] zu finden, durchgeführt.

Zur Erzeugung des Cluster-Ionenstrahls wird bei dieser Quelle  $C_{60}$ -Pulver verdampft und innerhalb einer Ionisationseinheit durch Elektronenstoß ionisiert. Das Verhältnis der

Ladungszustände, welche in der Ionisationseinheit generiert werden, hängt von der kinetischen Energie ab, mit der die Elektronen in das Ionisationsvolumen beschleunigt werden. Mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung, welche zwischen dem Filament und dem Drahtkäfig in der Mitte dieser Einheit angelegt und daher im Folgenden mit  $U_{C_{60}}^{Grid}$  bezeichnet wird, kann die kinetische Energie der Elektronen variiert werden. Eine Untersuchung der Abhängigkeit des Verhältnisses der



**Abbildung 3.4:** Verhältnis der erzeugten doppelt geladenen  $C_{60}^{++}$ -Cluster zu einfach geladenen  $C_{60}^{+}$ -Clustern gemessen im Rahmen von [88].

von der Ionenquelle erzeugten Ladungszustände in Abhängigkeit von  $U_{C_{60}}^{Grid}$  ist im Rahmen von [88] erfolgt.

Bei dieser Messung wurde ausgenutzt, dass die von der Quelle erzeugten doppelt geladenen Ionen mit der gleichen Spannung wie die einfach geladenen Ionen beschleunigt werden. Somit ergibt sich gemäß  $v = \sqrt{2qU/m}$  eine um  $\sqrt{2}$  höhere Geschwindigkeit der erzeugten doppelt geladenen Ionen, was zu einem früheren Auftreffen auf der Probenoberfläche führt. Mit Hilfe eines Ionenpulses der Länge  $t_{\text{Ionenpuls}} = 1000\text{ns}$  und einer Beschleunigungsspannung von  $U_{\text{Anode}} = 14\text{keV}$  wurden für verschiedene Verzögerungen zwischen Extraktionspuls und Ionenpuls Massenspektren einer Indiumprobe aufgenommen. Durch eine Analyse des  $\text{In}^{+}$ -Signalverlaufs konnten eindeutig zwei Emissionsmaxima identifiziert werden, welche in einem Abstand von  $\Delta t = 1750\text{ns}$  erscheinen. Diese Messung wurde für verschiedene Energien der zur Stoßionisation verwendeten Elektronen in der Ionisationseinheit der Quelle durch eine Variation der Spannung  $U_{\text{Grid}}$  wiederholt. Die so gewonnenen Signalverläufe wurden bezüglich der Energieabhängigkeit der Zerstäubungsausbeute korrigiert und somit aus dem Emissionsverhalten von atomarem Indium das Verhältnis von  $C_{60}^{++}$  zu  $C_{60}^{+}$  im Projektilionenstrahl bestimmt. In Abbildung (3.4) ist der Verlauf dieses Verhältnisses in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung, und somit der kinetischen Energie der Elektronen, grafisch dargestellt. Ab einer Spannung  $U_{\text{Grid}} \leq 50\text{V}$  fällt der Anteil an  $C_{60}^{++}$  auf unter 5%. Typischerweise wurde die  $C_{60}$ -Clusterionenquelle bei Grid-Spannungen von

### 3 Experimenteller Aufbau

unter 50V betrieben, um definierte Beschuss-Bedingungen sicherzustellen. In den Tabellen (3.1,3.2,3.3) werden typische Werte für den Betrieb der C<sub>60</sub>-Ionenquelle angegeben.

Anode	Extractor	Filament	Blanking
20 kV	0,2 kV	2,5 A	181 V

Lens1	Lens2	Alignment	
		X	Y
16600 V	12875 V	31,8%	21,3%

**Tabelle 3.1:** Typische Einstellungen am Ion Gun Controller der C<sub>60</sub>-Quelle. Die Werte für die Extractor-Spannung, den Filament-Strom und das Allignment hängen von der Geometrie des Filaments in der Verdampfereinheit ab und müssen nach jedem Filament-Wechsel erneut optimiert werden.

Die Ionenquelle verfügt darüber hinaus über verschiedene Aperturblenden mit einer Öffnung zwischen 50µm und 1000µm, welche mit Hilfe einer Mikrometerschraube in den Strahlengang der Quelle eingebracht werden können. Je kleiner der Durchmesser der Aperturöffnung ist, desto kleiner ist der mit der Quelle erreichbare Fokus, wobei auch der erreichbare Primärionenstrom abnimmt. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Blende mit einem Öffnungsdurchmesser von 300µm verwendet, da diese einen guten Kompromiss zwischen Primärionenstrom und Fokusbereich der Quelle darstellt.

$U_{\text{Grid}}$	$I_{\text{Grid}}$	$U_{\text{Heater}}$	$I_{\text{Heater}}$
70 V	10 µA	10 V	3,5 A

Repellor	XAlignment	YAlignment
10 V	31,8%	21,3%

**Tabelle 3.2:** Typische Einstellungen am Ion Source Controller der C<sub>60</sub>-Quelle.

$U_{\text{Grid}}$ (V)	50	80
$I_P^{C_{60}^{+/++}}$ (pA)	50	250

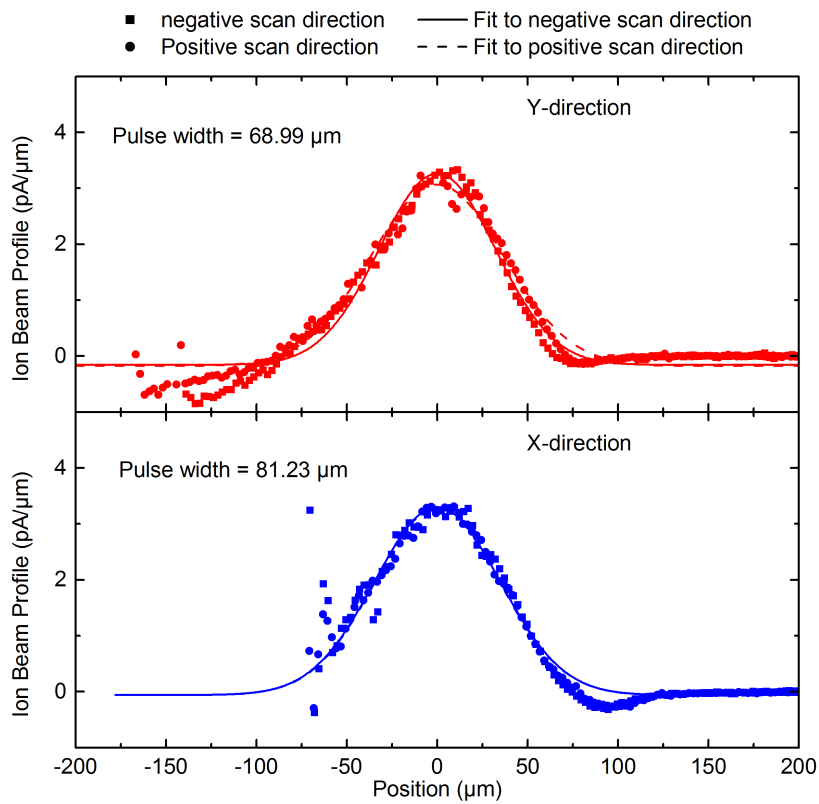
**Tabelle 3.3:** Typische Primärionenströme der C<sub>60</sub>-Quelle gemessen im Faraday-Cup.

Zur Bestimmung des Durchmessers des Primärionenstrahls wurde der Faraday-Cup mit einer rechteckigen Öffnung versehen und die Kante durch den Primärionenstrahl verschoben. Die Deckplatte und der Auffänger des Faraday-Cups wurden getrennt voneinander kontaktiert und der Strom auf den Auffänger des Faraday-Cups wurde in Abhängigkeit der

Position des Faraday-Cups aufgezeichnet. Durch Differenzierung des gemessenen



Signalverlaufs lässt sich das Strahlprofil der Quelle bestimmen und die Halbwertsbreite des Ionenstrahls berechnen. Diese Messung wurde parallel zu den Ablenkplatten-Paaren der Quelle einmal in x- und y-Richtung durchgeführt. Abbildung (3.5) zeigt die in x- und y-Richtung bestimmten Querschnitte des Ionenstrahls. Da die Ionenquelle unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen montiert ist, erwartet man ein Verhältnis der Querschnitte in x- und y-Richtung von  $\sqrt{2}$ . Die Abweichung von diesem Verhältnis deutet auf eine durch Ionenbeschuss erodierte Aperturblende hin.



**Abbildung 3.5:** Bestimmung des Strahlquerschnitts der  $C_{60}$ -Cluster-Ionenquelle. Die Strahlprofile wurden durch ein Verfahren einer scharfen Kante durch den Ionenstrahl aufgenommen.

**Die Flüssigmetall-Ionenquelle** Mit Hilfe der an der Anlage verbauten LMIS<sup>1</sup> lassen sich hochfokussierte Ionenstrahlen mit kinetischen Energien von bis zu 25keV erzeugen. Solche Ionenstrahlen sind ideal zur Erstellung von chemischen Karten von Oberflächen geeignet. LMIS erreichen Foki in der Größenordnung von

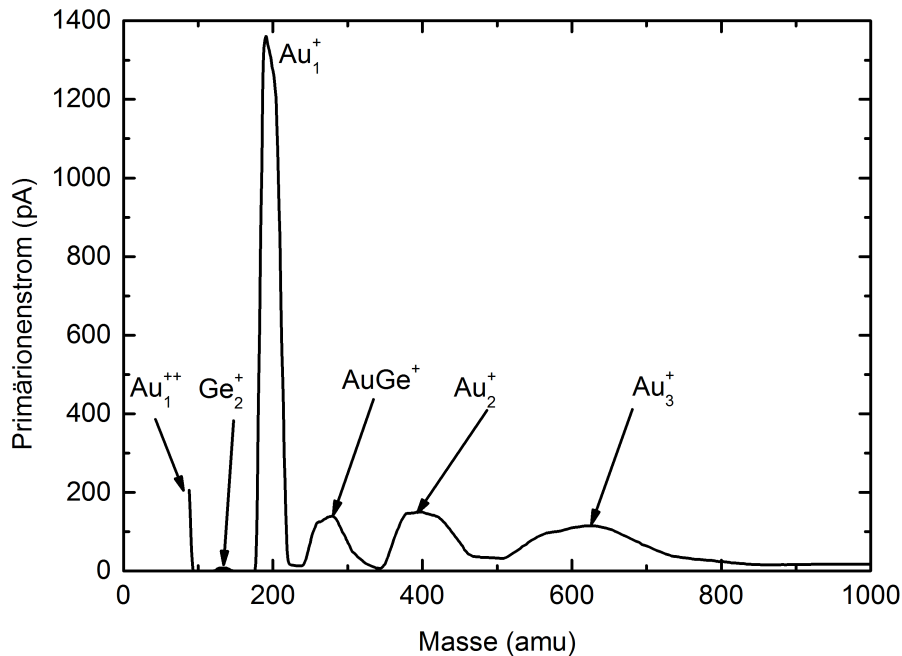
<sup>1</sup>IOG 25AU LMIG, Ionoptika Ltd.

### 3 Experimenteller Aufbau

einigen zehn Nanometern, womit auch eine sehr gute laterale Auflösung bei der Abbildung einhergeht. Diese Quelle wurde zur Reinigung der Probenoberflächen von Verunreinigungen in Kapitel 4 verwendet und mit einer AuGe-Legierung betrieben.

Zur Erzeugung des Ionenstrahls wird diese Legierung aufgeschmolzen, welche dann eine feine Nadel benetzt. Zwischen der Spitze der Nadel und einer Extraktorbende, welche sich im Abstand von etwa einem Millimeter befindet, wird eine Hochspannung in der Größenordnung von 5kV bis 10kV angelegt, wodurch das Material einen Kegel bildet, aus welchem die Ionen extrahiert werden. Dieser Kegel wird als Taylor-Cone bezeichnet[93–95].

Typischerweise lassen sich mit dieser Ionenquelle bei dem Betrieb mit einer eutek-

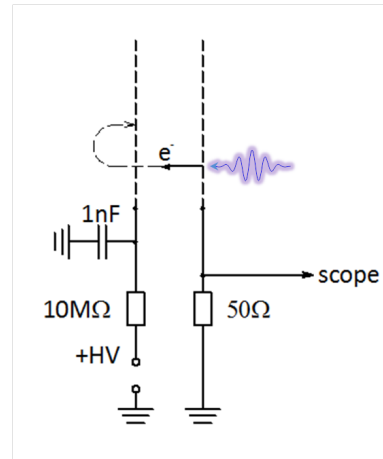


**Abbildung 3.6:** Emissionsspektrum der LMIG bei dem Betrieb mit einer eutektischen AuGe-Legierung [87].

tischen AuGe-Legierung Primärionenströme von einigen nA bei der Verwendung der 300 $\mu$ m-Aperturbende erzeugen. Der minimal erreichbare Fokussdurchmesser liegt bei der Verwendung dieser Blende bei einigen  $\mu$ m. In Abbildung (3.6) ist ein mit Hilfe des Wien-Filters der Quelle aufgenommenes Emissionsspektrum eines derartigen AuGe-Emitters dargestellt.

## Die Laseranalysekammer

Die Laseranalysekammer befindet sich direkt gegenüber der Eintrittslinse an der Analysekammer. Sie beherbergt einen Drahtnetz-Detektor, welcher genutzt wird, um den zeitlichen Ablauf des Experiments mit dem Nachionisationslaser zu synchronisieren. Diese Kammer kann mit Hilfe eines Ventils von der Analysekammer abgetrennt werden und wird über eine Turbomolekularpumpe evakuiert.



**Der Drahtnetzdetektor** Dieser Detektor basiert auf dem photoelektrischen Effekt [7]. Er besteht aus zwei Drahtnetzen, welche in einem Abstand von wenigen Millimetern zueinander senkrecht zum Laserstrahl aufgespannt sind und eine Transmission von ca. 90% aufweisen. Der von beiden Gittern transmittierte Anteil des Laserpulses wird durch ein  $\text{CaF}_2$ -Fenster ausgekoppelt und kann mit Hilfe eines Leistungsmesskopfes detektiert werden. Mit Hilfe der gemessenen mittleren Laserleistung lässt sich so die Energie pro Puls bestimmen. Trifft der Laserstrahl auf die Drahtnetze, löst er dort Elektronen aus.

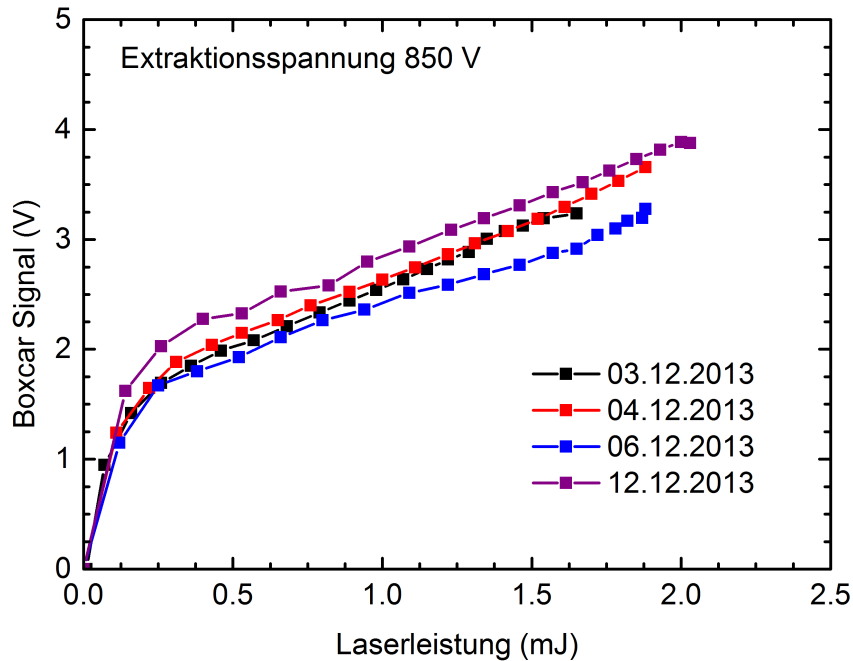
**Abbildung 3.7:** Schematischer Aufbau des Drahtnetz-Detektors.

Zur Detektion des Laserpulses wird eines der Gitter konstant auf Erdpotential gehalten und die Photoelektronen werden mit Hilfe einer Spannung von einigen hundert Volt auf das andere Gitter beschleunigt. Durch die ausgelösten Photoelektronen wird ein Strompuls generiert, welcher die abtransportierte Ladung kompensiert. Dieser Strompuls kann mit einem Oszilloskop über einen  $50\Omega$ -Widerstand gemessen werden.

Abbildung (3.7) zeigt schematisch die Verschaltung des Detektors. Der  $10\text{M}\Omega$ -Widerstand fungiert als Schutzwiderstand bei Überschlügen. Sollte es am Detektor zu einem Hochspannungsüberschlag kommen, fällt der Großteil der Spannung am Schutzwiderstand ab und nicht über dem  $50\Omega$ -Widerstand am Eingang des Oszilloskops. Der  $1\text{nF}$ -Kondensator dient als Puffer, um genügend Ladungsträger zur Verfügung zu stellen, um die durch den Laserpuls ausgelöste Ladung kompensieren zu können.

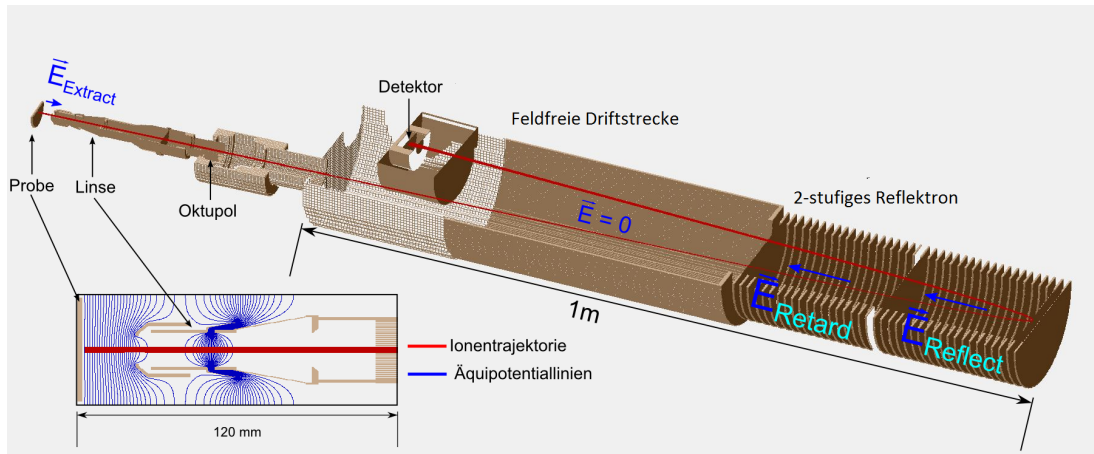
Mit Hilfe des Messsignals kann nun der Zeitpunkt, zu dem der Laserpuls gefeuert wird, auf Nanosekunden-Zeitskala genau bestimmt werden. Dieses Messsignal wird genutzt, um den Laserpuls mit dem Experiment zu synchronisieren. Der

### 3 Experimenteller Aufbau



**Abbildung 3.8:** Kalibriermessungen des Drahtnetzdetektors am Bio ToF in Duisburg. Die Kalibrierkurven wurden alle bei einer Extraktionsspannung zwischen den Gittern von 850V an verschiedenen Tagen aufgenommen.

vom Drahtnetzdektor erzeugte Strompuls wird von einem Delay-Generator des Typs LPA-97 des Herstellers LambdaPhysik gemessen. Die Besonderheit dieses Delay-Generators beruht darauf, dass er neben dem Messsignal des Drahtnetzdetektors auch das Triggersignal für den Laser misst. Durch die Messung der Verzögerung zwischen Triggerpuls und tatsächlichem Laserpuls generiert die LPA-97 einen Triggerpuls, welcher an den Laser übergeben wird, so dass die Verzögerung zwischen Triggerpuls und der tatsächlichen Emission des Laserpulses konstant bleibt. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da sich abhängig von den Betriebsparametern des Lasers, wie der Temperatur des Gases in der Laserröhre und der verwendeten Hochspannung, um die Gasentladung innerhalb der Laserröhre zu zünden, die Schaltverzögerung des Lasers in nicht reproduzierbarer Weise verändert. Neben der zeitlichen Analyse kann mit Hilfe des Detektors auch die emittierte Energie pro Puls gemessen werden. Zu diesem Zweck muss durch gleichzeitige Messung des Signals des Drahtnetzdetektors und der Pulsenergie des Lasers der Detektor kalibriert werden. Diese Kalibrierung muss vor jeder Messreihe neu vorgenommen werden, da das Messsignal von der Austrittsarbeit der Elektronen an den Drahtnetzen abhängt. Diese ändert sich jedoch im Laufe der Zeit durch Laserablation und Adsorption von Restgaspartikeln. Insbesondere an-



**Abbildung 3.9:** Schnitt durch das Flugzeit-Massenspektrometer des Bio ToFs. Am linken Bildrand ist die Probe unterhalb der Extraktionsöffnung des Spektrometers zu erkennen. Im nächsten Abschnitt folgt die Ionenoptik zur Strahlführung mit der Eintrittsöffnung ins Spektrometer, der elektrostatischen Linse und einem Oktupol. In der Mitte befindet sich die feldfreie Driftstrecke, an die sich das Reflektrom anschließt. Zusätzlich ist ein MCP-Detektor zu erkennen. Entnommen aus [96]

dert sich die Belegung des Netzes mit Adsorbaten bei jedem Belüften der Anlage. Abbildung (3.8) zeigt die gemessenen Kalibrierkurven des Detektors an verschiedenen Tagen, wobei eine Extraktionsspannung zwischen den beiden Drahtnetzen von 850V verwendet wurde.

Zur Messung des Ausgangssignals wurde ein Boxcar/Fast-Integrator verwendet, welcher ein zeitliches Gate erzeugt, in welchem das Messsignal integriert wird. Um sicherzustellen, dass das Gate immer den vom Drahtnetzdetektor erzeugten Puls beinhaltet, wird der Boxcar/Fast Integrator mit Hilfe des TTL-Lasertriggerpulses mit dem Experiment synchronisiert. Als Messsignal liefert der Boxcar/Fast Integrator ein Gleichspannungssignal, welches proportional zum Zeitintegral des Strompulses des Drahtnetzdetektors ist.

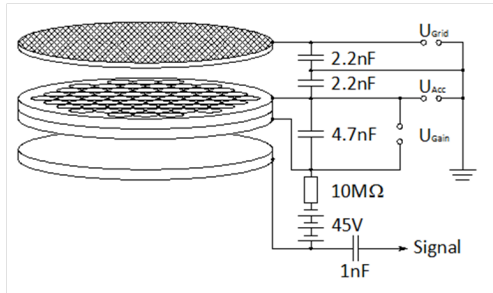
## Das Flugzeit-Massenspektrometer

Das eigentliche Flugzeit-Massenspektrometer besteht aus vier Bereichen: der Ionenextraktion mit einer elektrostatischen Linse und einem Oktupol zur Strahlführung, einer feldfreien Drift-Region, welche zweimal von den Ionen durchlaufen wird, dem zweistufigen Reflektrom und dem MCP<sup>2</sup>-Detektor. Abbildung (3.9) zeigt einen Schnitt durch das Flugzeit-Massenspektrometer des Spektrometers

<sup>2</sup>Als MCP werden Sekundärelektronenvervielfacher bezeichnet, welche aus halbleitend beschichteten sehr feinen Röhrchen in einem Glassubstrat bestehen. MCP leitet sich Grund vom engl. Micro-Channel-Plate ab.

### 3 Experimenteller Aufbau

aus einer SIMION<sup>3</sup>-Simulation. In rot sind die gerechneten Iontrajektorien eingezeichnet. Die von der Probe extrahierten Ionen durchlaufen zunächst die Extraktionsstrecke und treten dann in die Ionenoptik des Spektrometers ein. Nach dem Durchlaufen der Linsen und des Oktupols tritt das Teilchenpaket in die feldfreie Driftstrecke ein, um, nachdem es im Reflektron reflektiert wurde, diese zum Teil erneut zu durchlaufen, bevor die Teilchen auf den Detektor treffen. Das Reflektron besteht aus einem Stack von 39 Ringen, welche sich auf die Retard- und Reflect-Region aufteilen und mit Hilfe von Widerständen auf die entsprechenden Potentiale gelegt werden. Diese Ringe dienen dazu, ein zweistufiges homogenes elektrisches Feld zu erzeugen, wobei beide Bereiche durch eines von vier Drahtnetzen mit einer 90%igen Transmission getrennt werden. Die weiteren Netze schließen den Stack ab, um das elektrische Feld des Spektrometers zu homogenisieren und ein Durchgreifen der Feldlinien in die angrenzenden Bereiche zu verhindern, wobei an der Oberseite des Reflektrons, welche auf das volle Reflexionspotential gelegt wird, zwei Netze direkt hintereinander verbaut sind.



**Abbildung 3.10:** Schematischer Aufbau des MCP-Detektors an der Bio ToF Anlage.

Zur Detektion der Ionen dient ein MCP-Detektor, welcher aus einem widerstandsangepassten Paar (engl. Resistance Matched Pair) von MCP in Chevron-Anordnung [97] besteht. Die Widerstandsanpassung ist nötig, damit über jedem MCP die gleiche Spannung abfällt und beide somit dieselbe Verstärkung aufweisen. Die Vorderseite der MCPs kann zur Nachbeschleunigung der Ionen auf eine Spannung von bis zu  $U_{acc} = 10\text{kV}$  gegen ein vorgeschaltetes geerdetes<sup>4</sup> Gitter vorgespannt werden. Für die Verstärkungsspannung  $U_{gain}$ , welche zwischen der Vorderseite und Rückseite der MCPs angelegt wird, können Werte

von bis zu  $2,2\text{kV}$  eingestellt werden. Die auf der Rückseite der MCPs austretende Elektronenlawine wird von einem Kollektor aufgesammelt und kann als kurzer Strom-Puls detektiert werden, welcher über einen Hochspannungskondensator ausgekoppelt wird. Diese Pulse besitzen eine typische Breite von etwa  $8\text{ns}$ , wobei die Verstärkung  $G$  des MCPs bei einer Verstärkungsspannung  $U_{gain}$  von  $2021\text{V}$   $G \approx 5 \cdot 10^6$  beträgt. Die Auskopplung über einen Kondensator ist nötig, da der gesamte Detektoraufbau auf dem Potential aus der Summe der Nachbeschleunigungsspannung und der Verstärkungsspannung liegt.

<sup>3</sup>SIMION ist ein Softwarepaket, welches es ermöglicht, durch die Festlegung von Potentialbereichen die Trajektorien von geladenen Teilchen zu simulieren.

<sup>4</sup>Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, dass das Gitter zur Unterdrückung niedriger Energien auch auf ein Potential  $U_{Grid}$  gelegt werden kann.

## Das Lasersystem

Die Anlage verfügt über einen Excimer-Laser vom Typ Excistar XS der Firma Coherent. Der Laser wird mit einem Fluor-Helium-Gasgemisch betrieben, bei dessen Verwendung Laserstrahlung bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{F_2} = 157 \text{ nm}$  emittiert wird. Die Energie der emittierten Photonen beträgt  $h\nu_{F_2} = 7,88 \text{ eV}$ .

Der emittierte Laserstrahl wird durch eine  $\text{CaF}_2$ -Linse mit einer Brennweite von  $f = 300 \text{ mm}$ , welche bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 157 \text{ nm}$  eine Transmission von  $T(157\text{nm}) = (84,4 \pm 0,2) \%$  aufweist, in die Analysekammer des Bio-ToF eingekoppelt. Die Linse ist auf einem xyz-Manipulator montiert, um den Laserstrahl parallel und senkrecht zur Probenoberfläche verschieben zu können. Der z-Hub des Manipulators erlaubt es, den Laserstrahl derart zu fokussieren oder zu defokussieren, dass das sensitive Volumen des Spektrometers möglichst homogen ausgeleuchtet wird. Die gesamte Strahlführung wird in einem auf ca.  $10^{-3} \text{ mbar}$  evakuierten Rohr bewerkstelligt, da die Laserstrahlung von Sauerstoff-Molekülen stark absorbiert wird. Der hier verwendete Laser erreicht Pulsenergien von bis zu ca.  $2,7 \text{ mJ/Puls}^5$  bei einer maximalen Repetitionsrate von  $f_{\text{Excimer}}^{\text{max}} = 200 \text{ Hz}$  und einer Pulslänge von  $5 \text{ ns}^6$ . Je nach Stärke der Fokussierung des Laserstrahls in die Wolke der zerstäubten Teilchen sind Leistungsdichten von einigen  $10^5 \text{ W/cm}^2$  erreichbar.

### 3.1.2 Das Bio-ToF an der Pennsylvania State University

Der größte Unterschied zwischen den Anlagen in Duisburg und an der Pennsylvania State University besteht in der Art des Nachionisations-Lasers. In Duisburg wird ein VUV-Laser zur SPI verwendet, während an der Pennsylvania State University ein komplexes System aus einem IR-fs-Lasersystem und einem optischen parametrischen-Verstärker (OPA) verwendet wird, um die für die IR-SFI benötigten Laserpulse zu generieren. Die Repetitionsrate dieses Lasersystems liegt bei  $f_{\text{fs-Laser}} = 1 \text{ kHz}$  und der OPA ist in der Lage, durchstimbare IR-Strahlung im Wellenlängenbereich von ca.  $800\text{-}2000 \text{ nm}$  und Pulsenergien von mehreren mJ bei einer Pulsdauer von  $40 \text{ fs}$  zur Verfügung zu stellen. Mit Hilfe dieses Lasersystems sind im Laserfokus Leistungsdichten in der Größenordnung von  $10^{15} \text{ W/cm}^2$  erreichbar. Um die erzeugte Laserleistung zu variieren, wurde der Überlapp der einzelnen Teilstrahlen innerhalb des OPA verstellt und somit die Konversions-effizienz variiert. Zur Fokussierung des Laserstrahls wird eine Linse mit einer Brennweite von  $150 \text{ mm}$  verwendet.

Die Anlage verfügt ebenfalls über eine LMIG- und  $\text{C}_{60}$ -Clusterionen-Quelle. Bei-

<sup>5</sup>Gemessen am verwendeten System

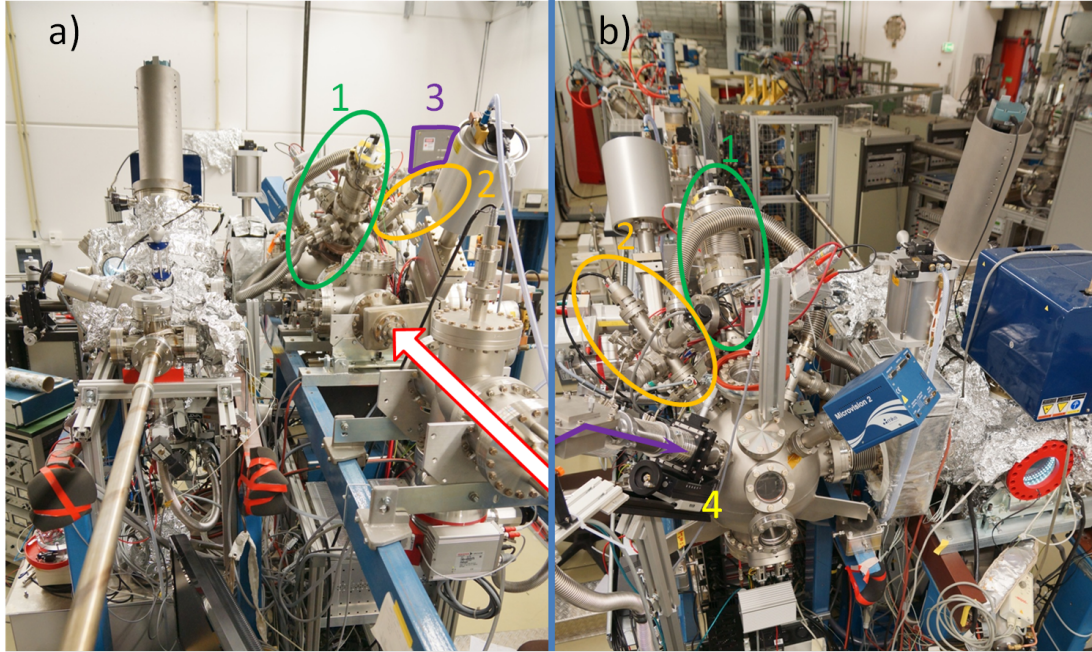
<sup>6</sup>Spezifikationen des Herstellers[98]

### *3 Experimenteller Aufbau*

de Quellen weisen ebenfalls unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Probennormalen auf die Probe.



## 3.2 Das MeV-ToF



**Abbildung 3.11:** Das MeV-ToF am M-Zweig der GSI. a) Blick mit dem UNILAC-Strahl (roter Pfeil), b) Blick entgegen des UNILAC-Strahls, in violett ist der Laser-Strahl eingezeichnet. 1: Das Flugzeit-Massenspektrometer 2: 5keV 3: Excimer-Laser 4: XYZ-Manipulator mit  $\text{CaF}_2$ -Linse

Sämtliche Experimente zur Hochenergie-Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (MeV-SIMS und MeV-SNMS) wurden am M-Zweig der Beschleunigeranlage der GSI (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung) in Darmstadt durchgeführt<sup>7</sup>. Der M-Zweig teilt sich in drei verschiedene Experimentierzweige M1 bis M3 auf, wobei das Spektrometer am M1-Zweig aufgebaut wurde. Der UHV-Bestrahlungsplatz, welcher durch das Flugzeit-Massenspektrometer erweitert wurde, befindet sich in einer Reihe mit einem hochauflösenden SEM<sup>8</sup> zur in-situ Analyse von bestrahlten Proben. Der Aufbau des M1-Zweiges bis zum SEM wurde im Detail in [99] beschrieben.

In diesem Kapitel wird eine kurze Beschreibung des Aufbaus am M1-Zweig gegeben, wobei besonderes Augenmerk auf die Analysekammer des UHV-Bestrahlplatzes mit dem Flugzeit-Massenspektrometer gelegt wird.

Abbildung (3.11) zeigt zwei Ansichten des Experiments, wobei a) den Aufbau mit Blickrichtung in Strahlrichtung und b) den Aufbau mit Blickrichtung entgegen

<sup>7</sup>Eine Übersichtszeichnung über den M-Zweig und den Strahlweg vom Austritt des Beschleunigers zum Bestrahlplatz findet sich im Anhang A.2

<sup>8</sup>Unter einem SEM versteht man ein Rasterelektronen-Mikroskop (engl. Scanning Electron Microscope)

### 3 Experimenteller Aufbau

der Strahlrichtung zeigt. Die Anlage besteht aus zwei parallelen Strängen, wobei ein Strang vom Strahlgang des M1-Zweiges und der andere Strang durch einen Bereich gebildet wird, der nicht dem Ionenstrahl ausgesetzt wird.<sup>9</sup>

Im Anhang sind in den Abschnitten A.6, A.7 und A.8 die Verschaltungen für die verschiedenen im Kapitel 5 beschriebenen Messverfahren skizziert.

#### 3.2.1 Nicht dem Strahl ausgesetzter Strang

Dieser Strang, der in Abbildung (3.11 a)) auf der linken Bildhälfte zu sehen ist, besteht aus einer Probenschleuse, einer Präparationskammer und einer AFM/STM-Kammer, welche neben einer Lagervorrichtung für Proben eine UHV-AFM/STM<sup>10</sup>-Kombination des Herstellers Omicron beherbergt. Sämtliche Kammern können durch Ventile voneinander getrennt werden.

##### Schleusenkammer

Diese Kammer ist mit einer viton-gedichteten Schleuse versehen. Um möglichst wenige Schleusenvorgänge zum Einbringen von Proben vornehmen zu müssen, bietet der Transferstab zum Probentransport Platz für 5 Omicron-Probenträger.

##### Präparationskammer

Die Präparationskammer bietet die Möglichkeit, verschiedene Vorbehandlungen von Proben vorzunehmen. Neben einem Heizen der Probe mittels Direktstrom- und Elektronstoß-Heizung besteht die Möglichkeit des Aufdampfens dünner Schichten mittels eines Zweifach-Elektronstoßverdampfers. Zur Analyse der Proben-Oberflächen steht ein MCP-LEED<sup>11</sup> zur Verfügung.

##### AFM/STM-Kammer

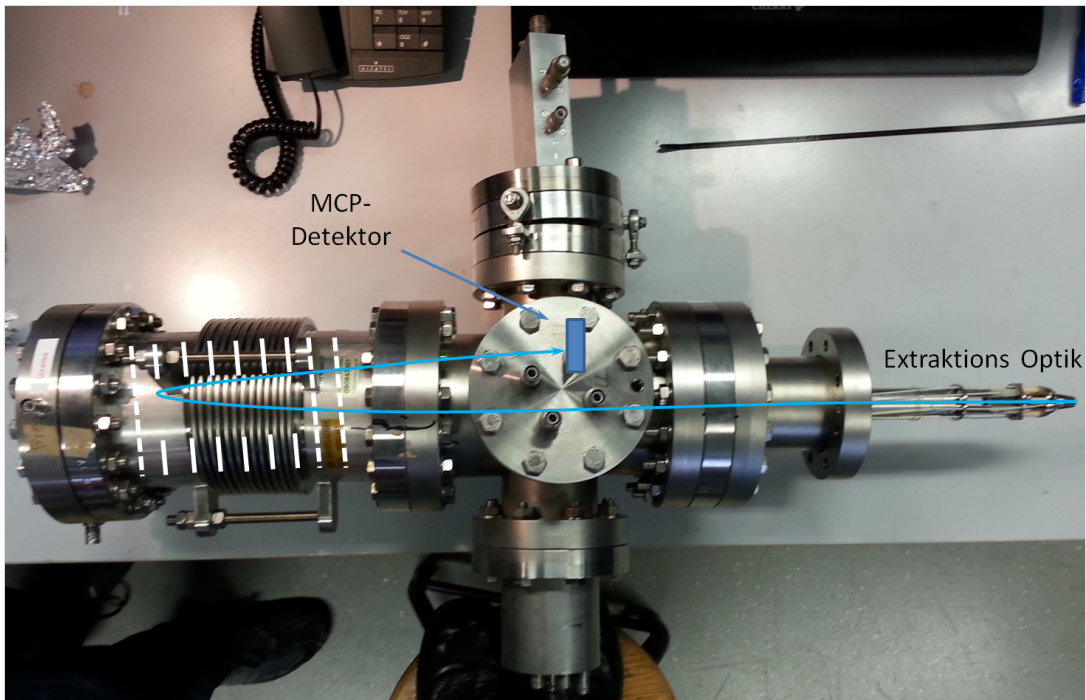
Diese Vakuumkammer beinhaltet ein AFM/STM-Mikroskop vom Typ Variable Temperature UHV SPM der Firma Omicron. Zusätzlich ist in dieser Kammer ein

---

<sup>9</sup>Im Anhang A.3 befindet sich eine schematische Übersichtszeichnung über das Vakuumsystem

<sup>10</sup>AFM (engl. atomic force microscope) bezeichnet ein Rasterkraft-Mikroskop, bei welchem die Topographie einer Probe mit Hilfe der Wechselwirkungen zwischen der Probe und einer Spitze abgebildet wird. Bei einem STM (engl. scanning tunneling microscope) handelt es sich um ein Rastertunnel-Mikroskop, mit dessen Hilfe die elektronische Struktur einer nicht isolierenden Probe unter zur Hilfenahme des quantenmechanischen Tunnel-Effekts abgebildet wird.

<sup>11</sup>Unter LEED versteht man die Low Energy Electron Diffraction, also die Beugung niederenergetischer Elektronen an einer Oberfläche. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich Aussagen über die Kristallstruktur einer Oberfläche treffen. Als MCP-LEED wird in diesem Zusammenhang ein Messgerät bezeichnet, welches in der Lage ist, im LEED-Verfahren eine Probe zu analysieren und zur Verstärkung des Messsignals ein MCP verwendet.



**Abbildung 3.12:** Das MeV-Spektrometer. Schematisch sind die Flugbahn der ins Spektrometer beschleunigten Ionen, die Gitter, welche die Drift-, Verzögerungs- und Reflexions-Regionen voneinander trennen und der MCP-Detektor eingezeichnet.

Probenlager installiert, welches Platz für bis zu 12 Proben bietet.

#### 3.2.2 Dem Strahl ausgesetzter Strang

Die rechte Seite in Abbildung (3.11 a)) ist ein Teil des M1-Zweiges, dessen Ende die UHV-Bestrahlungskammer bildet.

##### Der UHV-Bestrahlplatz

Den Abschluss des M1-Zweiges bildet die UHV-Bestrahlungskammer, welche mit dem Flugzeitmassenspektrometer erweitert wurde. Diese Kammer ist mit Vorrichtungen zur Analyse des Vakuums, d.h. Druckmessröhren und einem Restgasanalysator ausgestattet. Zur Probenpositionierung besitzt diese Kammer eine Probenbühne, welche schrittmotorgesteuert positioniert werden kann. Um Vergleichsmessungen durchführen und die Probenoberfläche reinigen zu können, steht eine 5keV-Heißkathoden-Ionenquelle zur Verfügung, welche in den hier durchgeführten Experimenten mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen betrieben wurde.

**Das Flugzeit-Massenspektrometer** Das an dieser Anlage verbaute Spektrometer ist baugleich zu dem in [86] verwendeten Spektrometer und ist dort detailliert

### 3 Experimenteller Aufbau

beschrieben. Es besteht, wie das in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Spektrometer auch, aus einer feldfreien Drift-Strecke und einem zweistufigen Reflektron. Im Gegensatz zum Flugzeit-Massenspektrometer des Bio-ToF besitzt es jedoch keinen Oktupol zur Strahlführung und Positionierung des sensitiven Volumens parallel zur Oberfläche. Zu diesem Zweck werden bei diesem Spektrometer einfache Ablenkplatten-Paare verwendet, welche senkrecht aufeinander stehen und hintereinander im Strahlengang der extrahierten Sekundärionen montiert sind. Abbildung (3.12) zeigt eine Aufnahme des Spektrometers.

Im Gegensatz zu [86] wurde die Hochspannungsfestigkeit des MCP-Detektors durch eine Verbesserung der Isolation erhöht, um zusätzlich zur Verstärkungsspannung die Möglichkeit der Nachbeschleunigung auf das MCP zur Verfügung zu stellen. In der aktuellen Konfiguration sind Nachbeschleunigungsspannungen von bis zu 6keV bei einer Verstärkungsspannung von  $U_{gain} = 2,2\text{keV}$  erreichbar. Mit diesem Spektrometer können Massenauflösungen  $m/\Delta m$  von  $\approx 400$  erzielt werden.

**Die Heißkathoden-Ionenquelle** Um neben dem Beschuss mit den hochenergetischen Ionen die Probe mit Ionen mit kinetischen Energien im Bereich von einigen keV analysieren zu können, steht eine Edelgas-Ionenquelle vom Typ IQ-100 des Herstellers Leybold zur Verfügung. Diese Ionenquelle wurde in dieser Arbeit mit Argon bei einer Beschleunigungsspannung von 5kV betrieben.

Zur Ionisation werden die Argon-Atome innerhalb der Ionisationseinheit der Quelle durch Elektronenstoß ionisiert. Mit Hilfe einer Extraktorblende werden Argon-Ionen aus der Ionisationseinheit extrahiert und auf die Probe beschleunigt. Zur Fokussierung des Strahls dienen drei elektrostatische Linsen. Um Neutralteilchen aus dem Fluss der extrahierten Ionen zu entfernen, verfügt die Quelle über ein sogenanntes „Beam-Bend“, welches durch einen Knick von  $1^\circ$  in der optischen Achse der Quelle und einer Apertur-Blende realisiert wird, so dass keine direkte optische Sichtlinie zwischen der Austrittsöffnung der Ionen und der Ionisationseinheit besteht. Der Beam-Bend wird auch dazu genutzt, die Ionenquelle für keV-SIMS/SNMS-Experimente zu pulsen.

Zusätzlich kann die Position des Ionenstrahls auf der Probenoberfläche mit Hilfe von vier Ablenkplatten verfahren werden. Somit lassen sich das sensitive Volumen, der keV-Ionenstrahl und der Ionenstrahl des Beschleunigers überlagern, wie es in Kapitel 5.1 beschrieben wird. Typische Betriebsparameter der Ionenquelle sind in Tabelle (3.4) zusammengestellt.

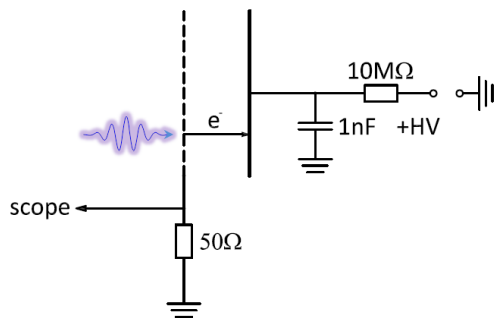
**Das Lasersystem** Für das MeV-SNMS-Experiment wird ein  $F_2$ -Excimer-Laser verwendet, welcher bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{F_2} = 157\text{nm}$  emittiert und zur SPI verwendet wird. Der hier verwendete Laser ist vom Typ ATLEX-I 500 der Firma ATL Lasertechnik GmbH. Die maximale Repetitionsrate des Lasers liegt bei  $f_{rep}^{ATLEX} = 500\text{Hz}$  und die maximale gemessene Pulsenergie bei  $E_{Puls} = 1,7\text{mJ/Puls}$ ,

Betriebsdruck (mbar)	Primärionenstrom (na)	Fokusedurchmesser (mm)	Primärionen- Energie (keV)
$1 \cdot 10^{-5}$	$\sim 300$	4	5

**Tabelle 3.4:** Typische Betriebsparameter der Heißkathoden-Ionenquelle.

bei einer Pulslänge von 5-7ns[100].

Aufgrund der baulichen Gegebenheiten an der GSI ist eine Installation des Lasers in gerader Linie mit der optischen Achse innerhalb der UHV-Anlage, wie sie zunächst geplant war, nicht möglich. Um die Strahlführung des Lasers zu realisieren muss der emittierte Laserstrahl in die Analysekommer umgespiegelt werden. Analog zum Duisburger Bio-ToF-Experiment muss jedoch die gesamte Strahlführung entweder unter Stickstoff-Atmosphäre oder unter Vakuum erfolgen. Für den Aufbau an der GSI wurde sich genau wie beim Bio-ToF in Duisburg für eine evakuierte Strahlführung entschieden, um einen möglichst geringen Enddruck in der Analysekommer erreichen zu können. Durch diese Lösung wird die Leckrate am Übergang ins UHV, welcher durch eine viton-gedichtete  $\text{CaF}_2$ -Linse mit einer Brennweite von  $f = 300\text{mm}$  realisiert wurde, minimiert. Die Linse ist zur Justage des Laserstrahls ebenfalls auf einen xyz-Manipulator montiert. Aufgrund des Lochbildes am Flansch zur Analysekommer stimmen die Manipulator-Achsen nicht mit der Probenormalen überein bzw. stehen senkrecht auf dieser.

**Abbildung 3.13:** Schematischer Aufbau des Drahtnetz-Detektors an der GSI.

vergoldeten und polierten Kollektor aus Kupfer<sup>12</sup>.

Um den Laserstrahl möglichst frei in der Kammer verschieben zu können und

Um in der Lage zu sein, den im Vakuum geführten Laserstrahl umzuspiegeln und zu justieren, wurde ein Vakuumrezipient konstruiert. Dieser Rezipient ist viton-gedichtet und besitzt zur Verkipfung zwei dynamisch gedichtete Mikrometer-Schrauben, welche atmosphärenseitig bedient werden können. Zur Detektion des Laserpulses steht ein Drahtnetz-Detektor ähnlicher Bauart wie der am Bio-ToF verwendete Detektor zur Verfügung. Dieser Detektor besteht, im Gegensatz zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Anordnung, nicht aus zwei Gittern, sondern lediglich aus einem Gitter und einem

<sup>12</sup>Eine Übersichtszeichnung des Detektors befindet sich im Anhang A.4





**Abbildung 3.14:** Der UNILAC-Beschleuniger

dennoch ein Signal des Drahtnetz-Detektors zu erhalten, wurde ein Detektor konstruiert, welcher eine große aktive Fläche mit einem Durchmesser von ca. 10cm aufweist. Um den Raum oberhalb des Detektors potentialfrei zu halten, wurde das Gitter auf Erdpotential gehalten. An den Kollektor wurde eine positive Hochspannung von bis zu 1,5keV angelegt, um die vom Gitter ausgelösten Photoelektronen auf den Kollektor zu beschleunigen. Auf diese Art und Weise tragen zwar lediglich ca. 10% der Photonen zum Messsignal bei, jedoch können Raumladungseffekte vermieden werden. Abbildung (3.13) zeigt das Schaltschema für diesen Detektor. Im Anhang findet sich eine Explosionszeichnung des Aufbaus.

#### **Der UNILAC**

Mit dem Akronym UNILAC (Abb. (3.14)) wird der „Universal Linear Accelerator“ an der GSI in Darmstadt bezeichnet, welcher die in den MeV-SIMS/SNMS-Experimenten verwendeten schweren Ionen mit Energien von 4,8MeV/u zur Verfügung stellt. Zu diesem Zweck werden die von den Quellen erzeugten Ionen je nach Quellen-Typ zunächst mit einem aus zwei Beschleuniger-Tanks bestehenden Wanderöe-Beschleuniger vorbeschleunigt oder direkt durch die aus vier Beschleuniger-Tanks bestehende Alvarez-Konfiguration auf ihre endgültige Geschwindigkeit beschleunigt. Der UNILAC ist in der Lage, 50 Ionenpulse pro Sekunde zu erzeugen, wobei die Länge der Pulse unter anderem durch die verwendete Ionenquelle festgelegt wird. Diese Pulse können auf verschiedene Experimente aufgeteilt werden und müssen nicht zwangsläufig dieselben Parameter besitzen. So können verschiedene Experimente mit verschiedenen kinetischen Energien der be-

beschleunigten Ionen zwischen 3,6 MeV/u und 11,4 MeV/u und unterschiedlichen Ladungszuständen versorgt werden. Hierbei muss noch nicht einmal das beschleunigte Element dasselbe sein, sondern aufgrund der Struktur aus drei verschiedenen Ionenquellen können sich auch die Elemente, welche an die verschiedenen Experimente verteilt werden, voneinander unterscheiden. Der UNILAC ist in der Lage, jedes stabile Isotop im Periodensystem der Elemente zu beschleunigen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente am Beschleuniger der GSI wurden alle mit  $^{197}\text{Au}^{26+}$  oder  $^{209}\text{Bi}^{26+}$  durchgeführt. Typische Wiederholraten der vom Beschleuniger für Experimente mit dem MeV-ToF zur Verfügung gestellten Ionenpulse liegen zwischen 1 Hz und 10 Hz, wobei typische Pulsdauern zwischen 1 ms und 5 ms liegen, abhängig von der verwendeten Quelle und der Anzahl der Experimente, welche die selbe Ionensorte benötigen. Typische Primärionenströme, welche mit Hilfe des letzten Faraday-Cups der GSI unmittelbar vor der Targetposition gemessen wurden, liegen in der Größenordnung von einigen 100 pA bis zu etwa 1 nA.





## 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

4.1	Messungen am Bio-ToF in Duisburg . . . . .	79
4.2	Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University . . . . .	83
	Ausgeleuchteter Anteil des sensitiven Volumens bei der IR-SFI . . . . .	83
4.2.1	Sättigungsverhalten der Indium-Kohlenstoff-Cluster unter SPI-Bedingungen . . . . .	88
4.2.2	Häufigkeitsverteilung der zerstäubten Indium-Cluster .	91
4.2.3	Häufigkeitsverteilung der Indiumkarbid-Cluster . . . .	94
4.2.4	Fazit . . . . .	99

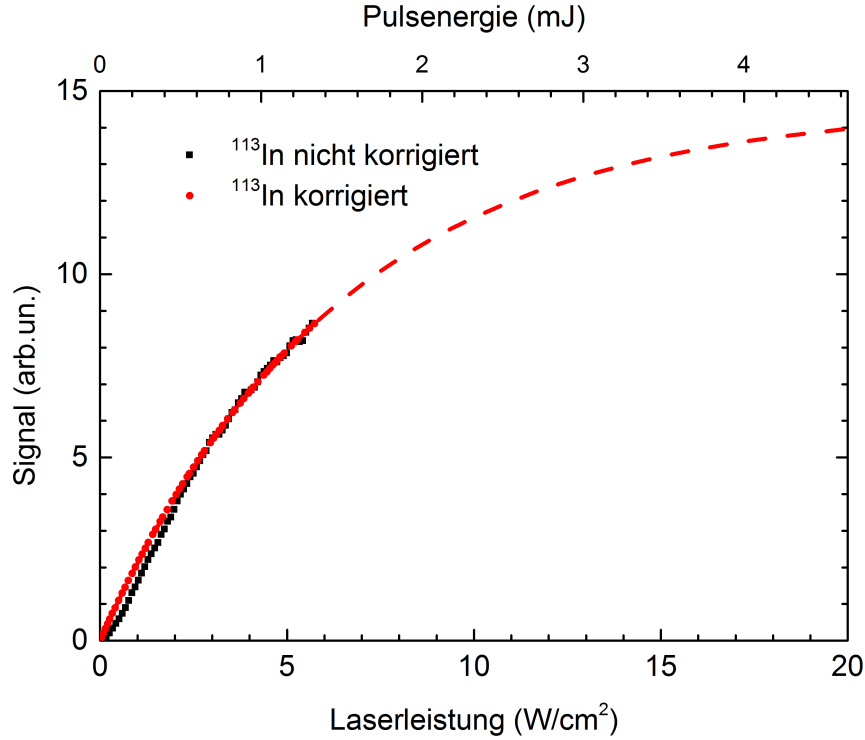
Als ein erster Schritt zur Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten von zerstäubten Molekülen wurden Metall-Cluster und Metallkarbid-Cluster untersucht, welche als Modell-Moleküle dienen. Diese Cluster entstehen bei der Zerstäubung von Metall-Oberflächen mit einer weit variierenden Größenverteilung. Metallkarbid-Cluster sind eine Annäherung an organische Moleküle, welche zu großen Teilen aus Kohlenstoff bestehen.

Als Modellsystem wurde die Bildung von Indium- und Indiumkarbid-Clustern bei Beschuss von Indium-Folien mit  $C_{60}$ -Clusterionen untersucht. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss der Nachionisations-Methode unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen auf das Messsignal untersucht. In Duisburg wurden Messungen mit 157 nm Laserpulsen zur VUV-SPI durchgeführt, wohingegen die Wellenlängenabhängigkeit des Signals bei der IR-SFI an der Pennsylvania State University untersucht wurde. Beide Methoden stellen eine Möglichkeit der effizienten und fragmentierungsarmen Nachionisation, insbesondere für Moleküle dar. In beiden Fällen wurden  $C_{60}^+$ -Projekteile mit einer kinetischen Energie von 20 keV verwendet. Die hier präsentierten Ergebnisse stellen einen Teil der in

#### *4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern*

[101] veröffentlichten Ergebnisse dar und sind daher eng an diese Veröffentlichung angelehnt.

## 4.1 Messungen am Bio-ToF in Duisburg



**Abbildung 4.1:** Verlauf des Messsignals für das Isotop  $^{113}\text{In}$ , welches ca. 4% des natürlich vorkommenden Indiums ausmacht. In schwarz ist der nicht korrigierte Signalverlauf dargestellt. Die roten Datenpunkte stellen den bezüglich der Laserleistung korrigierten Verlauf des Signals dar. Die rotgestrichelte Linie stellt eine Anpassung der Daten mit dem theoretischen Verlauf der Sättigungskurve dar.

Zur Messung des Sättigungsverhaltens der Photoionisation zerstäubter  $\text{In}_m\text{C}_n$ -Cluster wurden In-Folien verwendet, welche an Atmosphäre in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt wurden. Nach dem Einschleusen ins UHV wurde die Oberfläche mit der  $\text{C}_{60}$ -Clusterquelle gereinigt. Dieser Beschuss diente zum einen dazu, das native Oxid zu entfernen und zum anderen dazu, die Oberfläche mit Kohlenstoff anzureichern, um Effekte, welche durch einen kumulativen Einbau von Kohlenstoff während des Beschusses entstehen, auszuschließen und somit im Zerstäubungsgleichgewicht zu messen [101]. Während der Aufnahme der Sättigungskurven wurde die Laserleistung durch Variation der Hochspannung, welche zum Zünden der Entladung innerhalb der Laserröhre angelegt wird, festgelegt. Die Energie der emittierten Laserpulse wurde mit Hilfe des im Laser integrierten Energiemonitors gemessen und von der Lasersoftware auf einen eingestellten Sollwert geregelt.

Um einen Beschuss mit ausschließlich einfach geladenen  $\text{C}_{60}$ -Clustern sicherzustellen, wurde die Quelle bei einer Gridspannung von  $U_{\text{C}_{60}}^{\text{Grid}} = 50\text{V}$  betrieben

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

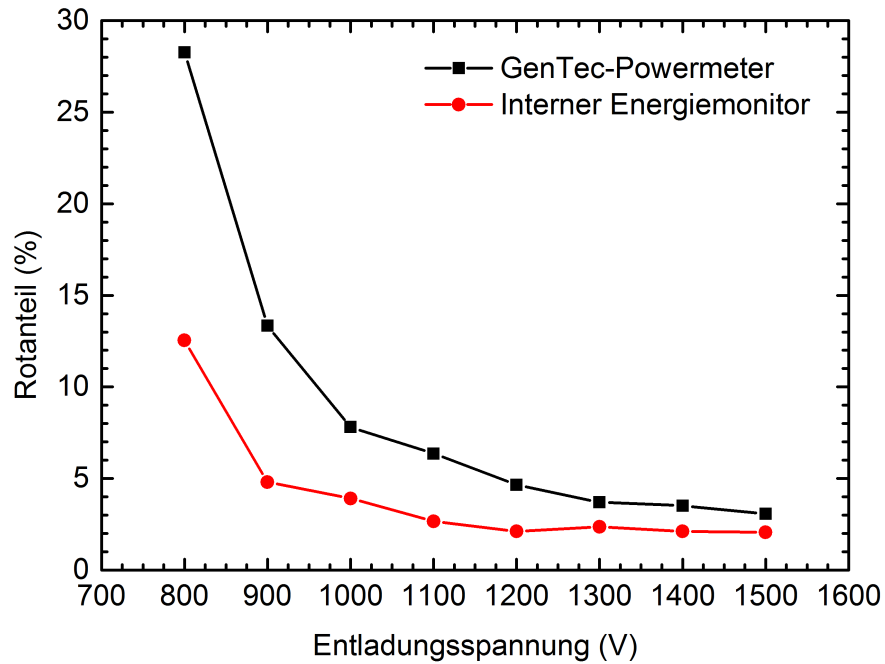
(Abb.(3.4)).

Betrachtet man das Sättigungsverhalten der als Neutralteilchen zerstäubten Indium-Atome bei der VUV-SPI, also die Abhängigkeit des Messsignals von der Laserleistung, so fällt auf, dass im Bereich niedriger Intensitäten Abweichungen von dem nach [14] bekannten Verlauf des Messsignals (Kapitel 2.4.2)

$$S(P_L) = S_0 \cdot (1 - \exp(-\sigma \cdot P_L)) \quad (4.1)$$

auftreten. Diese Abweichungen können zwei mögliche Ursachen haben. Zum einen emittieren Excimer-Laser immer einen Anteil an rotem Licht ( $\lambda_{\text{Rotanteil}} \approx 600 \text{ nm}$  [102]), welcher als Messartefakt bei der Energiemessung mit gemessen wird. Zum anderen resultiert aus der Variation der Laserleistung durch Anpassung der Entladespannung auch eine leichte Änderung des Strahlprofils des Lasers. In vertikaler Richtung wird das Strahlprofil durch Elektroden innerhalb des Strahlrohrs, zwischen denen die Gasentladung gezündet wird, beschränkt. In horizontaler Richtung gibt es eine derartige Beschränkung jedoch nicht, wodurch sich das Strahlprofil mit höherer Entladespannung verbreitert.

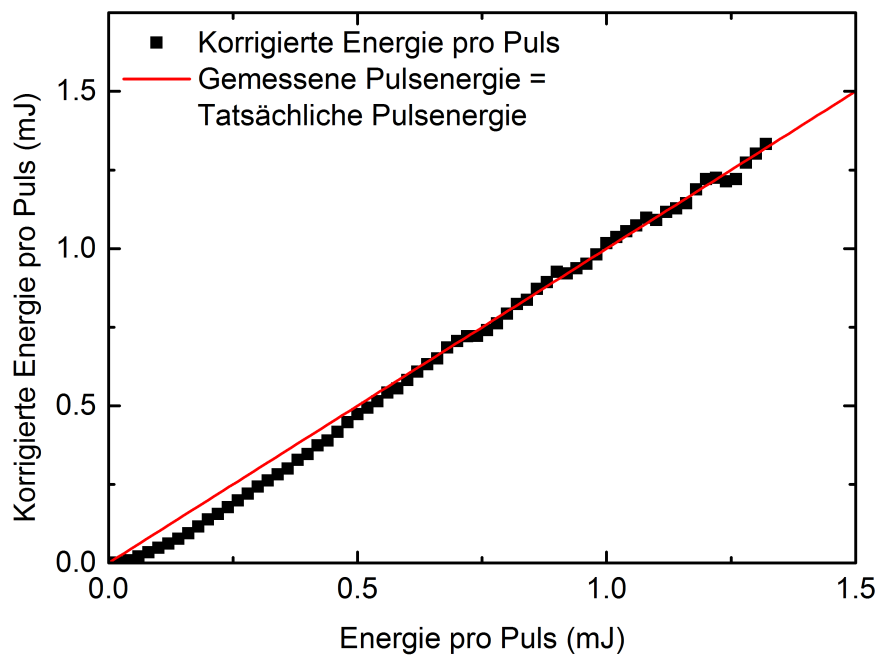
Zur Reduzierung von Effekten durch eine derartige Verbreiterung wurde das sen-



**Abbildung 4.2:** Gemessener Rotanteil des Excimer-Laserpulses in Abhängigkeit der Entladespannung. Der Anteil wurde sowohl mit dem internen Energiemonitor des Lasers, als auch mit einem externen Messgerät (GenTec PS-330 VUV Powermeter) bestimmt.

sitive Volumen des Spektrometers mit Hilfe einer 1 mm durchmessenden Apertur-Blende beschränkt, jedoch ist eine vollständige Vermeidung von Effekten durch eine Änderung des Strahlprofils nicht möglich.

Ebenfalls lassen sich Fehler bei der Bestimmung der Laserleistung durch den Rotanteil des Lasers nicht vermeiden. Abbildung (4.2) zeigt den gemessenen Rotanteil in Abhängigkeit der Entladespannung des Lasers. Zur Messung dieses Anteils wurde bei verschiedenen Entladespannungen des Lasers die Laserleistung zum einen mit dem internen Energiemonitor des Lasers und zum anderen mit Hilfe des GenTec Leistungsmessgerätes gemessen. Anschließend wurde in die evakuierte Strahlführung des Lasers Luft eingelassen. Durch die eingelassene Luft wird die emittierte VUV-Strahlung vom in der Luft enthaltenen Sauerstoff absorbiert und nur noch der Rotanteil wird gemessen. Aus den Verhältnissen der beiden Messungen lässt sich der Rotanteil in Abhängigkeit der Entladespannung bestimmen.



**Abbildung 4.3:** Kalibrierkurve für die Energiemessung des ExciStar-Lasers. Durch Korrektur der Messwerte auf den erwarteten Verlauf des atomaren Indium-Signals erhaltene Eichkurve (schwarz). Rot eingezeichnet der ideale Verlauf der Eichkurve ohne Abweichungen bei der Energiemessung.

Bei der Messung der Sättigungskurven verursachen sowohl die Verbreiterung des Strahlprofils als auch der Rotanteil eine Abweichung vom erwarteten Sättigungsverhalten. Um diese Abweichungen zu korrigieren, wurde der gemessene Verlauf

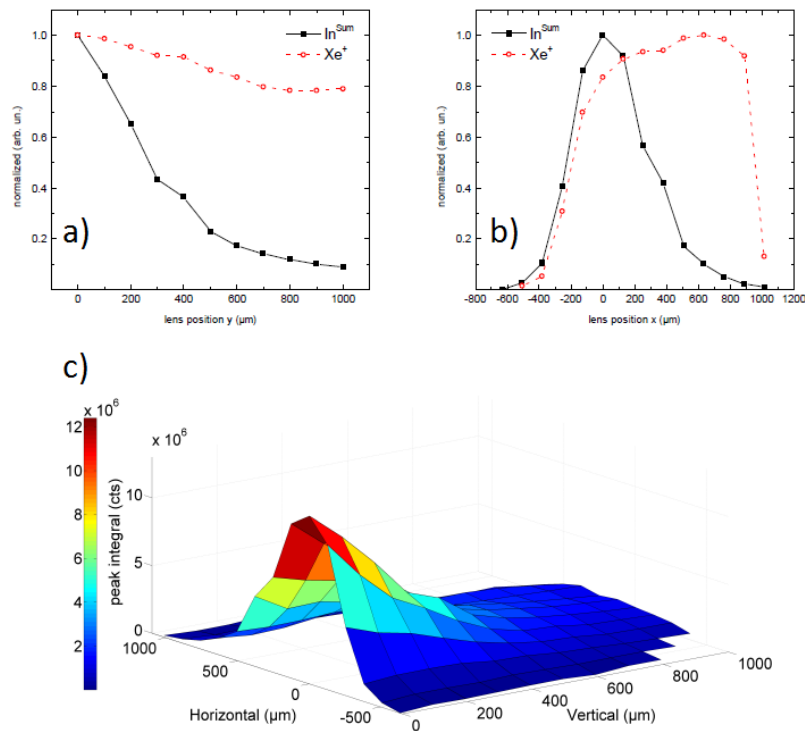
#### *4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern*

für die atomaren Indium-Neutralteilchen an den erwarteten Verlauf angepasst und somit eine Eichkurve für die Laserintensität bestimmt. Abbildung (4.3) zeigt den Zusammenhang der tatsächlichen Laserintensität in Abhängigkeit der gemessenen Intensität. Die rot eingezeichnete Gerade stellt den Verlauf der Kalibrierkurve dar, wenn die gemessene Laserleistung mit der tatsächlichen Laserleistung übereinstimmen würde.

## 4.2 Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University

Um den Einfluss der verwendeten Nachionisationsmethode auf das Messsignal zu untersuchen, wurden die Messungen zum Sättigungsverhalten der Indiumkarbid-Cluster an einem baugleichen Instrument an der Pennsylvania State University (PSU) in der Arbeitsgruppe von Prof. Winograd durchgeführt. Der wesentliche Unterschied der beiden Experimente besteht im Nachionisationslaser, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Mit Hilfe der durch die fs-Pulse erreichbaren hohen Leistungsdichten lassen sich die zerstäubten Neutralteilchen durch Hochfeldionisation nachionisieren. Im Rahmen der Messungen für diese Arbeit wurde das Sättigungsverhalten unter SFI-Bedingungen für verschiedene Wellenlängen von 1200 bis 2000 nm durchgeführt.

### Ausgeleuchteter Anteil des sensitiven Volumens bei der IR-SFI



**Abbildung 4.4:** Scan des IR-Laserstrahls durch das sensitive Volumen des Spektrometers. Die beiden oberen Graphen zeigen den Signalverlauf senkrecht und parallel zur Oberfläche für die Summe der Indium-Cluster (schwarz) und Xenon (rot). Unten ist das abgebildete sensitive Volumen für Indium des Spektrometers visualisiert. Entnommen aus [101]. (Reprinted figure with permission from [101] Copyright 2014 by the American Physical Society.)

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

Eine wichtige Information bei der Nachionisation mit Hilfe der IR-SFI ist der mit dem Laser ausgeleuchtete Anteil des sensitiven Volumens des Spektrometers. Um die für die IR-SFI notwendigen Feldstärken erreichen zu können, wird der Laser mit Hilfe einer kurzbrennweitigen Linse stark fokussiert. Der Durchmesser des Laserstrahls im Fokus ist deutlich kleiner als das sensitive Volumen des Spektrometers. Zur Kartierung des Überlapps zwischen der Wolke der zerstäubten Neutralteilchen („Plume“) oberhalb der Probenoberfläche mit dem sensitiven Volumen des Flugzeitspektrometers und Überprüfung des vom Laser erfassten Anteils der im Prinzip nachweisbaren Neutralteilchen wurde der Laserstrahl parallel und vertikal zur Probenoberfläche verschoben und das jeweilige Messsignal als Funktion der Laserposition aufgezeichnet. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung (4.4) dargestellt.

Aus dieser Messung lässt sich nun das sensitive Volumen des Spektrometers und der prinzipiell nachweisbare Anteil der zerstäubten Teilchen („detectable plume“) rekonstruieren. Mit Hilfe des Restgassignals von in die Kammer eingelassenem Xenon lässt sich das sensitive Volumen abbilden, da die Dichte des Restgases im Raum zwischen Probe und Extraktionsöffnung des Spektrometers konstant ist. Zu diesem Zweck wurde die Position des Laserstrahls in der Kammer durch ein Verschieben der Linse variiert. In Abbildung (4.4)a) und b) ist das Xenon-Signal als rote Linie eingezeichnet, wobei a) einen Scan entlang einer Achse senkrecht und b) einen Scan parallel zur Probenoberfläche zeigt. Beim Scan senkrecht zur Oberfläche wird keine oder nur eine geringe Abhängigkeit des Signals von der Position des Laserstrahls erwartet. Der dennoch zu beobachtende Abfall im Messsignal liegt aller Wahrscheinlichkeit nach im Messverfahren begründet. Hier wurde zunächst der Strahl parallel zur Oberfläche verschoben und diese Messung anschließend an einer neuen vertikalen Position wiederholt. Auf diese Art und Weise wurde das Messsignal Zeile für Zeile aufgenommen. Im Laufe dieser Messung können entweder eine Abnahme der Laserleistung oder eine Abnahme der Xenon-Konzentration innerhalb der Analysekommer den beobachteten Signalabfall hervorrufen. Die wahrscheinlichere Ursache ist eine Verringerung der Xe-Konzentration, da die Laserleistung überwacht wird. Betrachtet man den Scan parallel zur Probenoberfläche, so sind deutlich die Ränder des sensitiven Volumens als steile Flanken an der linken und rechten Seite zu erkennen.

Als schwarze Linie ist in diesen Abbildungen das Signal von zerstäubten Indium-Atomen dargestellt, welches auch als 3D-Plot in c) über den gesamten Scan-Bereich gezeigt wird. Senkrecht zur Oberfläche beobachtet man den erwarteten Abfall mit  $1/r^2$ , welcher aufgrund der Dichteabnahme in der Wolke der zerstäubten Teilchen hervorgerufen wird. Parallel zur Oberfläche zeigt sich ein glockenförmiger Verlauf des Messsignals.

Mit Hilfe der Sättigungsintensität  $I_{Sat}$ , welche gemäß Kapitel 2.4.3 aus dem Schnittpunkt der Asymptote an die Messdaten und der Intensitätsachse bestimmt wurde, der Laserleistung  $I_0$  und dem Radius des Laserstrahls  $w_0$  lässt sich nun das Ionisationsvolumen  $V_{Ioni}$  bestimmen. Zu diesem Zweck wird zunächst der



## 4.2 Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University

Radius, innerhalb dessen die Intensität des Nachionisationslasers oberhalb der Sättigungsintensität  $I_{Sat}$  liegt, bestimmt. Für einen gaußförmigen Laserstrahl gilt gemäß Gleichung (2.46)

$$I_L(r_L) = I_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{r_L^2}{w_0^2} \right\} \stackrel{!}{=} I_{Sat}. \quad (4.2)$$

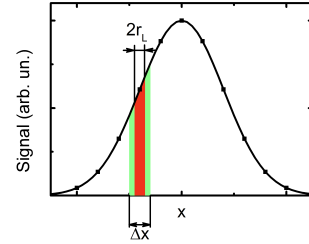
Mit Hilfe von Gleichung (4.2) lässt sich somit der Radius  $r_L$  des Bereichs mit gesättigter Nachionisationseffizienz  $\alpha^0(I_L)$  ermitteln. Somit lässt sich mit Hilfe der Schrittweiten  $\Delta x$  und  $\Delta y$ , welche beim Abtasten der Wolke der zerstäubten Teilchen verwendet wurden, und dem Radius des Laserstrahls  $r_L$  der Anteil an nachionisierten Neutralteilchen bestimmen. Das Messsignal, welches bei einer Nachionisation aller zerstäubten Teilchen gemessen würde, ergibt sich aus der Integration über die gesamte abgetastete Fläche oberhalb der Probe gemäß

$$\begin{aligned} S_{ges} &= \int S(x, y) \, dx dy \\ &= \sum_i S(x_i, y_i) \Delta x \Delta y \cdot \frac{\Delta x}{2r_L} \cdot \frac{\Delta y}{2r_L}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Hierbei bezeichnet  $S(x, y)$  das Messsignal in Abhängigkeit von der Position  $(x, y)$  der Linse. Durch die Terme  $\Delta x/2r_L$  und  $\Delta y/2r_L$  wird berücksichtigt, dass der Durchmesser des verwendeten Laserstrahls kleiner ist als die Schrittweite, mit welcher die Wolke der zerstäubten Teilchen abgetastet wurde (Abb.(4.5)). Somit lässt sich der mit dem Laser nachionisierte Anteil an zerstäubten Neutralteilchen  $\chi$  an der Stelle  $(x_0, y_0)$  gemäß

$$\chi(x_0, y_0) = \frac{S(x_0, y_0)}{\sum_i S(x_i, y_i) \Delta x \Delta y \cdot \frac{\Delta x}{2r_L} \cdot \frac{\Delta y}{2r_L}} \quad (4.4)$$

bestimmen. Daraus ergibt sich eine Ausleuchtung des sensitiven Volumens von lediglich 3%. Für die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten aus dem Vergleich der Messsignale für SIMS und SNMS muss dieses Undersampling berücksichtigt werden, da sämtliche Teilchen, welche die Oberfläche als Ion verlassen und sich zum Zeitpunkt der Extraktion innerhalb des sensitiven Volumens befinden, detektiert werden. Für die emittierten Neutralteilchen stellt sich die

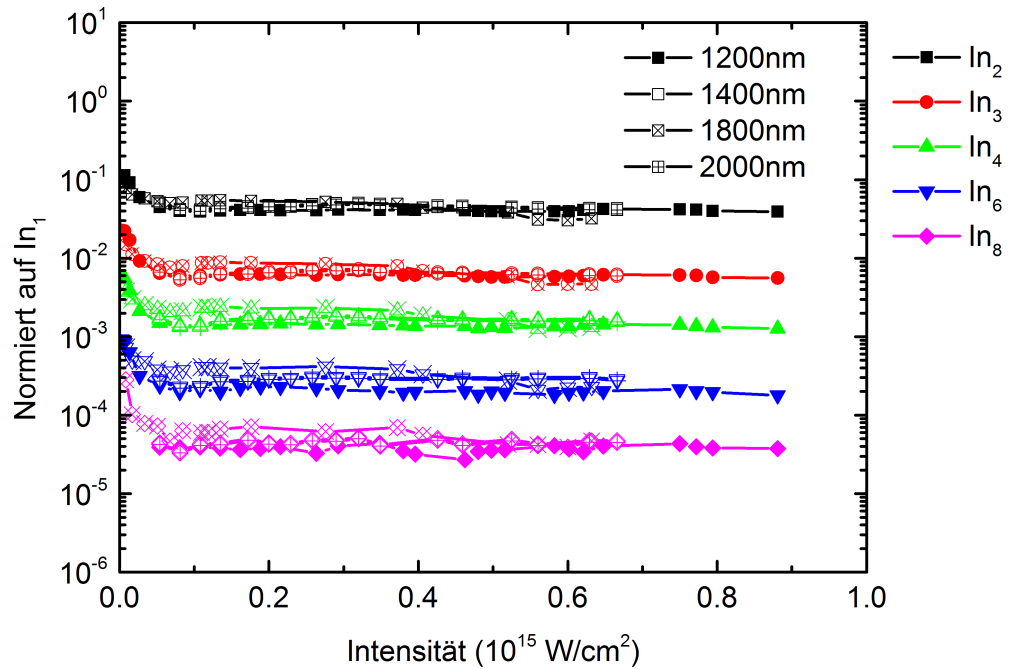


**Abbildung 4.5:** Skizzierter Anteil des durch den IR-Laser abgefragten Bereichs. Der grün hinterlegte Bereich ist der durch einen Schritt überstrichene Bereich, rot schraffiert ist die Ausdehnung des Laserstrahls dargestellt. Die schwarze Kurve skizziert die Wolke der zerstäubten Neutralteilchen und die schwarzen Punkte symbolisieren die einzelnen Messpunkte.

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

Situation dahingehend anders dar, als dass nur solche nachionisierten Teilchen detektiert werden können, welche sich innerhalb des vom Laser ausgeleuchteten Volumens befinden.

Um eine Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit mit Hilfe der Feldionisation zu ermöglichen, muss sichergestellt werden, dass die Nachionisationseffizienz gesättigt ist. Zu diesem Zweck wurde die Laserleistung variiert, indem der Überlapp der einzelnen Teilstrahlen innerhalb des OPA verstellt wurde. Um die Intensitätsachse bei diesen Messungen zu kalibrieren, wurde das Sättigungsverhalten der Photoionisation von Xenon verwendet. Zu diesem Zweck wurde ein kleiner Anteil Xenon in die Vakuum-Kammer eingelassen. Für die Erzeugung der bei der IR-SFI benötigten Leistungsdichten werden stark fokussierte Laserstrahlen benötigt, welche im Fokus lediglich einen Durchmesser von weniger als  $100\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen.



**Abbildung 4.6:** Sättigungsverhalten zerstäubter Indium-Cluster unter 20 keV C<sub>60</sub><sup>+</sup>-Beschuss mit IR-Hochfeldnachionisation (SFI).

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, übersteigt somit die Intensität im Zentrum des Strahls bereits die für die IR-SFI benötigte Schwelle  $I_{Sat}$ , wobei jedoch in den Flanken am Rand des Strahls diese Schwelle noch nicht überschritten wird. Dies bedeutet, dass im Zentrum des Strahls das Messsignal bereits gesättigt ist. Ab einer bestimmten Laserintensität gehen unabhängig von den verschiedenen Sätti-

## 4.2 Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University

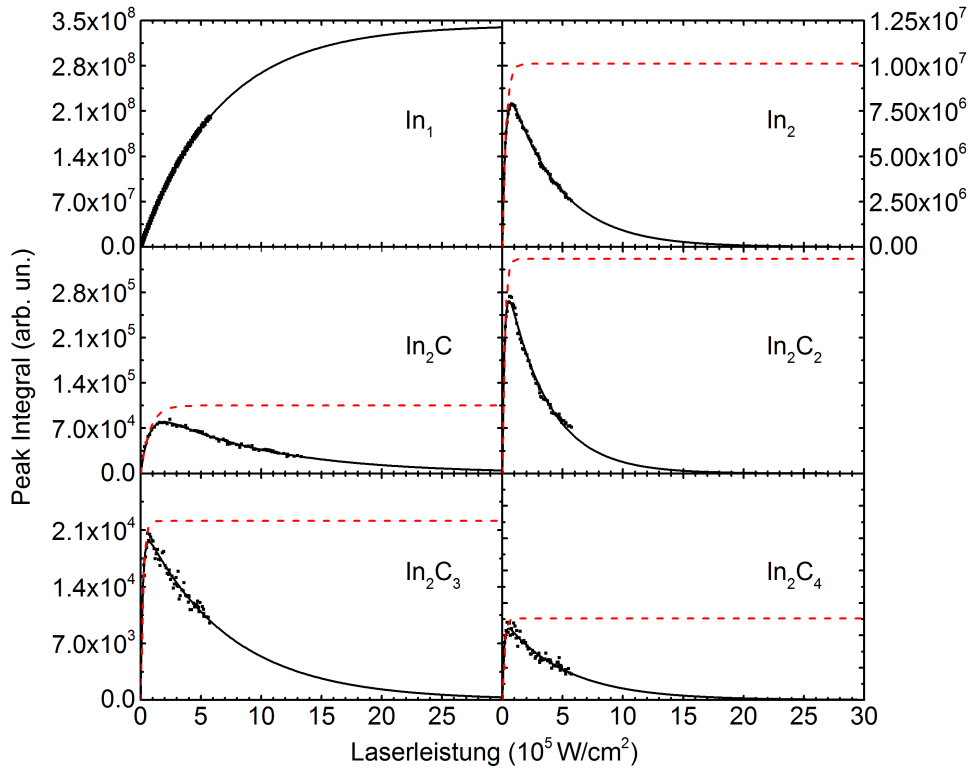
gungsintensitäten der verschiedenen Neutralteilchen die Signalverläufe in asymptotische Geraden über, welche dieselbe Steigung aufweisen. Somit ist ab diesem Punkt der Signalzuwachs durch die Ausdehnung des Ionisationsvolumens für alle Teilchensorten gleich. Um zu untersuchen, wie sich dies auf die Laserintensitätsabhängigkeit der verschiedenen Clustersignale auswirkt, werden in Abbildung (4.6) die auf das atomare In-Signal normierten Messsignale für die Bestimmung der Größenverteilungen der Cluster gezeigt.

Man erkennt, dass diese relativen Signalverhältnisse oberhalb einer Intensität von  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> nahezu unabhängig von der Laserintensität werden. Dies zeigt, dass

- i) die Ionisationseffizienz im Zentrum des Laserstrahls gesättigt ist und
- ii) der Volumenausdehnungseffekt unter diesen Bedingungen für alle Cluster offenbar gleich ist.

Somit lässt sich feststellen, dass der vom Laser erfasste Bruchteil der im Prinzip nachweisbaren Neutralteilchen („detectable plume“) sowohl für Atome als auch für Cluster identisch ist. Zunächst wurde der Bereich bestimmt, in welchem die Nachionisation der neutralen Indium-Cluster bei der IR-SFI sättigt, was bedeutet, dass eine weitere Erhöhung des Messsignals nur noch durch Volumeneffekte durch den verwendeten Laserstrahl hervorgerufen wird. Eine solche Sättigung macht sich dadurch bemerkbar, dass alle Signale gleichförmig ansteigen. Zu diesem Zweck wurden die Messsignale durch das Messsignal des atomaren Indiums dividiert. In Abbildung (4.6) sind die aus diesen Messungen erzielten Größenverteilungen aufgetragen. Aus dieser Abbildung lässt sich nicht nur entnehmen, dass ab einer Laserleistung von ca.  $6 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> das Messsignal sättigt, sondern viel mehr dass es für die verschiedenen Indium-Cluster innerhalb einer Streuung von der Größenordnung eines Faktors 2 keine Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge unter SFI-Bedingungen im Bereich zwischen 1200 nm - 2000 nm gibt, im Gegensatz zu organischen Molekülen. Für organische Moleküle wurde eine deutliche Reduzierung der Photofragmentierung für größere Wellenlängen beobachtet [103]. Da für die Indium-Cluster eine derartige Abhängigkeit nicht gefunden werden konnte, wurden die Daten über alle verwendeten Wellenlängen (1200 nm, 1400 nm, 1800 nm und 2000 nm) gemittelt, um statistische Schwankungen zu reduzieren.

### 4.2.1 Sättigungsverhalten der Indium-Kohlenstoff-Cluster unter SPI-Bedingungen



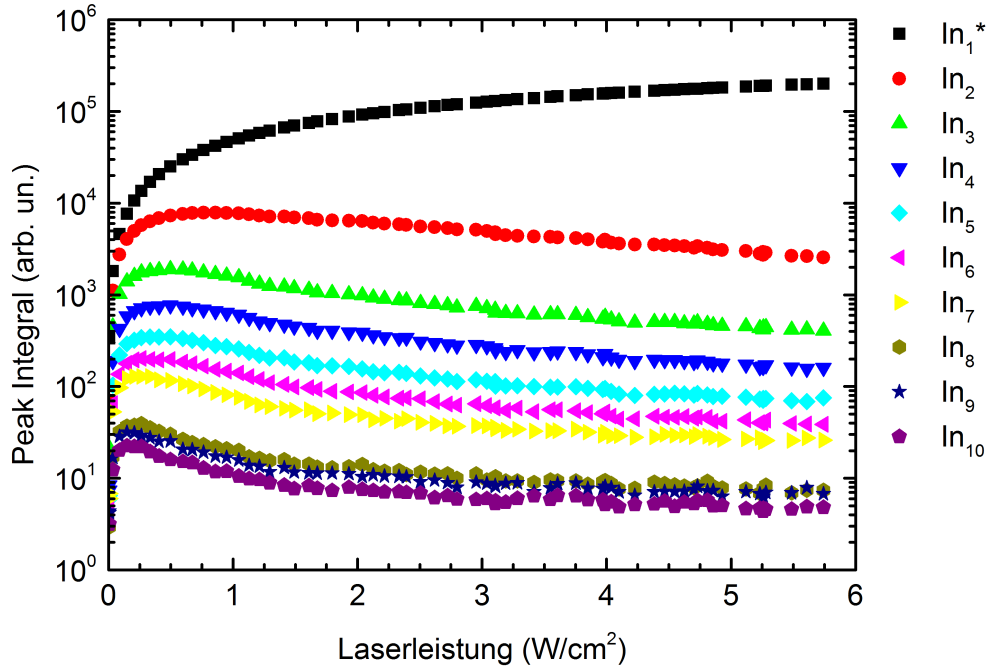
**Abbildung 4.7:** Anpassung des Signalverlaufs für verschiedene Indium- und Indiumkarbid-Cluster. Das Signal für das atomare Indium wurde aus dem Peakintegral des  $^{113}\text{In}$ -Isotops berechnet, da das Signal für das  $^{115}\text{In}$ -Isotop sättigt. In schwarz sind jeweils die Anpassungen gemäß Gleichung (2.33) eingezeichnet. Die roten gestrichelten Linien zeigen den theoretischen Signalverlauf ohne Fragmentierung.

Zur Untersuchung der neutralen  $\text{In}_m\text{C}_n$ -Cluster in der Wolke der zerstäubten Teilchen wird das Sättigungsverhalten der verschiedenen zerstäubten Spezies untersucht. Ein besonderer Gesichtspunkt bei dieser Untersuchung ist das Fragmentierungsverhalten der Cluster in Abhängigkeit von der Laserleistung.

Für die Einphotonenionisation wird eine verhältnismäßig geringe Laserleistung benötigt, was eine Defokussierung des Laserstrahls erlaubt, um das sensitive Volumen des Spektrometers oberhalb der Probe besser auszuleuchten. In Abb.(4.7) sind die auf diese Art gemessenen Sättigungskurven für verschiedene Indium-Cluster und Indiumkarbid-Cluster dargestellt.

Vergleicht man das Signal des atomaren Indiums mit den Signalen für die reinen Indium-Cluster, so ist zu erkennen, dass die Clustersignale bei deutlich geringeren Laserleistungen sättigen. Die Photoionisationseffizienz für die Cluster sättigt ab

einer Laserintensität von etwa  $2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ , wohingegen für eine Sättigung des atomaren Indiumsignals etwa um eine Größenordnung höhere Laserintensitäten benötigt werden. Zusätzlich zu dem damit verbundenen größeren Photoionisationsquerschnitt ist eine Fragmentierung der Cluster mit steigender Laserleistung zu beobachten. Der erwartete Verlauf der Photoionisationseffizienz in Abhängigkeit von der Laserintensität wird durch Gleichung (2.30) beschrieben.



**Abbildung 4.8:** Sättigungsverhalten der  $\text{In}_m$ -Cluster mit Hilfe der SPI. Der Signalverlauf für das atomare Indium ( $\text{In}^*$ ) wurde aus dem Signal des  $^{113}\text{In}$ -Isotops berechnet um Sättigungseffekte zu kompensieren. Das  $\text{In}^{113}$ -Isotop macht lediglich 4,3% der Indium-Isotope aus und kann daher bei gesättigten Indium-Signalen zur Rekonstruktion des Gesamtsignals aus  $^{113}\text{In}$  und  $^{115}\text{In}$  verwendet werden.

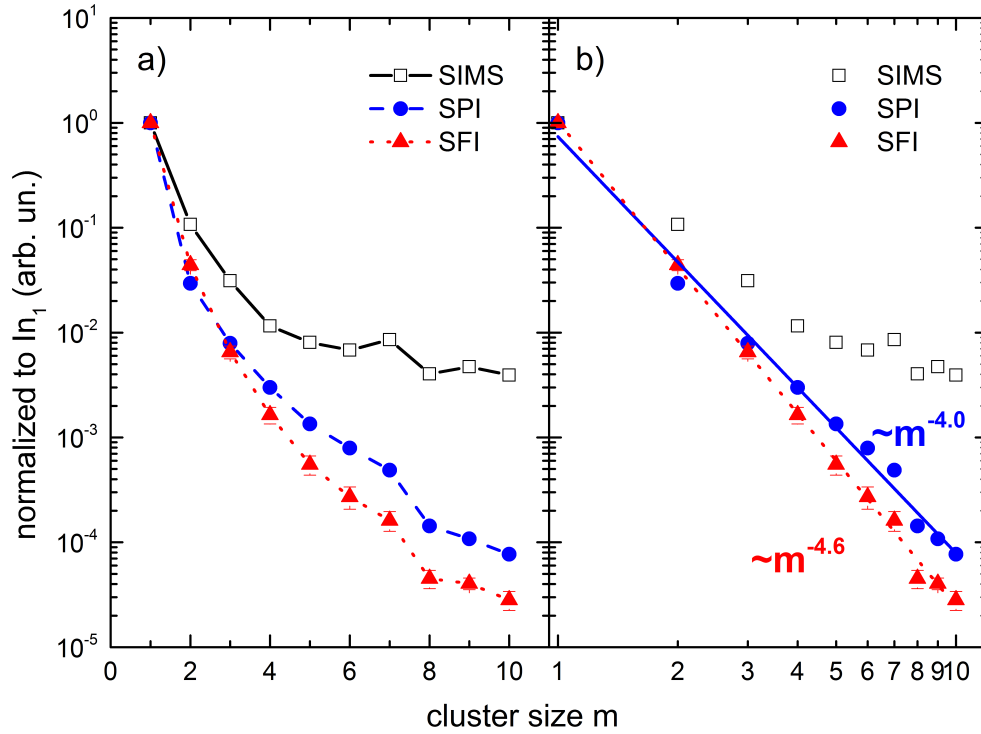
Die beobachtete Vergrößerung des Photoabsorptionsquerschnitts mit der Größe der Cluster  $\sigma_a$  ist für Metalle aus der Literatur gut bekannt und schon des öfteren beschrieben worden[45, 60]. Diese Beobachtung konnte für die Einphotonenionisation bei der selben Wellenlänge von  $\lambda = 157 \text{ nm}$  für andere Metalle und bei anderen Wellenlängen auch für Indium beobachtet werden und scheint ein typisches Verhalten für die Sättigung des Photoionisationssignals bei Metallen zu sein. Dasselbe Sättigungssignal wie für die reinen Indium-Cluster (Abb.(4.8)) lässt sich auch für die entsprechenden Indiumkarbid-Cluster beobachten (Abb.(4.7)).

Aus den Anpassungen der Sättigungskurven der einzelnen Cluster lassen sich die

#### *4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern*

Sättigungssignale berechnen. In Abb.(4.7) ist als schwarze durchgezogene Linie die Anpassung mit Fragmentierung und als rot gestrichelte Linie der abgeleitete Verlauf ohne Fragmentierung eingezeichnet. Mit Hilfe der derart extrahierten Sättigungssignale können nun Vergleiche zwischen den verschiedenen Clustergrößen angestellt werden. Zunächst werden die Größenverteilungen der reinen Indium-Cluster diskutiert.

### 4.2.2 Häufigkeitsverteilung der zerstäubten Indium-Cluster



**Abbildung 4.9:** Häufigkeitsverteilung der  $\text{In}_m$ -Cluster-Ionen (schwarz) und der  $\text{In}_m$ -Neutraltelchen (blau und rot) unter 20 keV  $\text{C}_{60}^+$ -Ionenbeschuss normiert auf  $\text{In}_1$ . Zur Nachionisation wurden IR-SFI (rot) und VUV-SPI (blau) verwendet. Grafik entnommen aus [101]. (Reprinted figure with permission from [101] Copyright 2014 by the American Physical Society.)

In Abbildung (4.9) ist die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Indium-Cluster dargestellt. Betrachtet man diese Abbildung, so ist zunächst eine Abnahme der Häufigkeit der einzelnen Cluster mit steigender Anzahl an Indium-Atomen im Cluster zu beobachten. Eine solche Abnahme ist typisch für die Bildung von Clustern bei der Zerstäubung von Metallen und wurde auch zuvor bereits für Indium beobachtet. Neben dem monotonen Abfall der Häufigkeit an zerstäubten Indium-Clustern mit der Atomanzahl  $m$  im Cluster lässt sich ein sehr ähnlicher Verlauf für die Nachionisation mit Hilfe der IR-SFI und VUV-SPI beobachten. Bei einer doppellogarithmischen Auftragung der normierten Häufigkeit über der Clustergröße  $m$  (Abb. (4.9)) lässt sich sowohl für die VUV-SPI als auch für die IR-SFI eine Regressionsgerade mit den Steigungen  $\delta_{SPI}$  und  $\delta_{SFI}$  anpassen, welche den Exponenten in einem Potenzgesetz der Form  $m^{-\delta}$  darstellt. Für den Beschuss mit 15 keV  $\text{Xe}^+$ -Ionen wurde bei einer Ausbeute von  $Y = 14$  von *Staudt et al.* ein Wert von  $\delta = 3,9$  gefunden[14]. Bei der Bestimmung dieses Exponen-

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

Projektil	15keV Xe <sup>+</sup>	20keV C <sub>60</sub> <sup>+</sup>	
Nachionisation	SPI 193nm	SPI 157nm	SFI
$\delta$	3,9 [14]	4, 0 $\pm$ 0, 1	4, 6 $\pm$ 0, 1

**Tabelle 4.1:** Steigung der Ausgleichsgeraden für verschiedene Beschuss und Nachionisationsbedingungen

ten wurde ein SPI-Schema mit VUV-Strahlung bei einer Wellenlänge von 193 nm verwendet. Der in dieser Arbeit für die SPI mit Hilfe von VUV-Strahlung von 157 nm bestimmte Exponent von  $\delta_{SPI} = 4,0$  stützt die Annahme, dass innerhalb des „Collisional Spike“ Regimes der Exponent im Potenzgesetz unabhängig von der Zerstäubungsausbeute wird, da bei einem Beschuss der Indiumoberfläche mit 20 keV C<sub>60</sub><sup>+</sup>-Ionen ca. 150 Indiumatome pro Einschlag zerstäubt werden[104].

Bei genauer Betrachtung der Abbildung (4.9) fällt auf, dass sich bei den verwendeten Nachionisationsmethoden, insbesondere für größere Cluster, Unterschiede in der Häufigkeit der nachgewiesenen Cluster ergeben. Zusätzlich zu einer geringeren Nachweiseffizienz für große Indium-Cluster erscheint das Signal für das Indium-Dimer bei der IR-SFI leicht erhöht zu sein, verglichen mit der VUV-SPI. Diese beiden Beobachtungen legen den Schluss einer erhöhten Photofragmentierung in den hohen Feldern, wie sie bei der IR-SFI verwendet werden, nahe. Die Fragmentierung der Indium-Cluster durch den verwendeten Nachionisationslaser unter IR-SFI-Bedingungen erscheint umso größer, je größer der zerstäubte neutrale Cluster ist. Für einen In<sub>10</sub>-Cluster ist das gemessene Signal um einen Faktor 3 geringer als das unter VUV-SPI-Bedingungen bestimmte Signal. Das Signal, welches unter VUV-SPI-Bedingungen bestimmt wurde, repräsentiert daher wahrscheinlich eher den tatsächlichen Neutralteilchenanteil in der Wolke der zerstäubten Teilchen, da dieses Signal mit Hilfe der Gleichung (2.30) zumindest auf Mehrphotonenfragmentierung korrigiert wurde. Somit lässt sich schlussfolgern, dass mindestens 66% der In<sub>10</sub>-Cluster, welche von der Indiumoberfläche zerstäubt wurden, durch den Ionisationslaser unter IR-SFI-Bedingungen fragmentiert werden.

An dieser Stelle bleibt allerdings die Frage nach der Branching ratio  $\phi$ . In Kapitel 2.4 wurde diskutiert, dass sich die Anteile des Photoabsorptionsquerschnittes  $\sigma_a$ , welche die Photofragmentierung von Ionen und Neutralteilchen beschreiben, gegenseitig aufheben, wenn sich die Struktur des neutralen und ionisierten Clusters nicht sonderlich voneinander unterscheiden. Diese Annahme ist insbesondere für Metall-Cluster der Fall.

Das SIMS-Signal der einzelnen In-Cluster in Abbildung (4.9) scheint auf den ersten Blick gegenüber den Signalen, welche mit Hilfe der Nachionisation aufgenommen wurden, um mehrere Größenordnungen erhöht. Dieser Eindruck ist auf die Normierung der Signale auf das jeweilige atomare Signal zurückzuführen. Im Falle der SIMS-Signale ist dieses Signal auf Grund der geringen Ionisierungswahrscheinlichkeit einer reinen Indiumoberfläche jedoch ca. 4 Größenordnungen

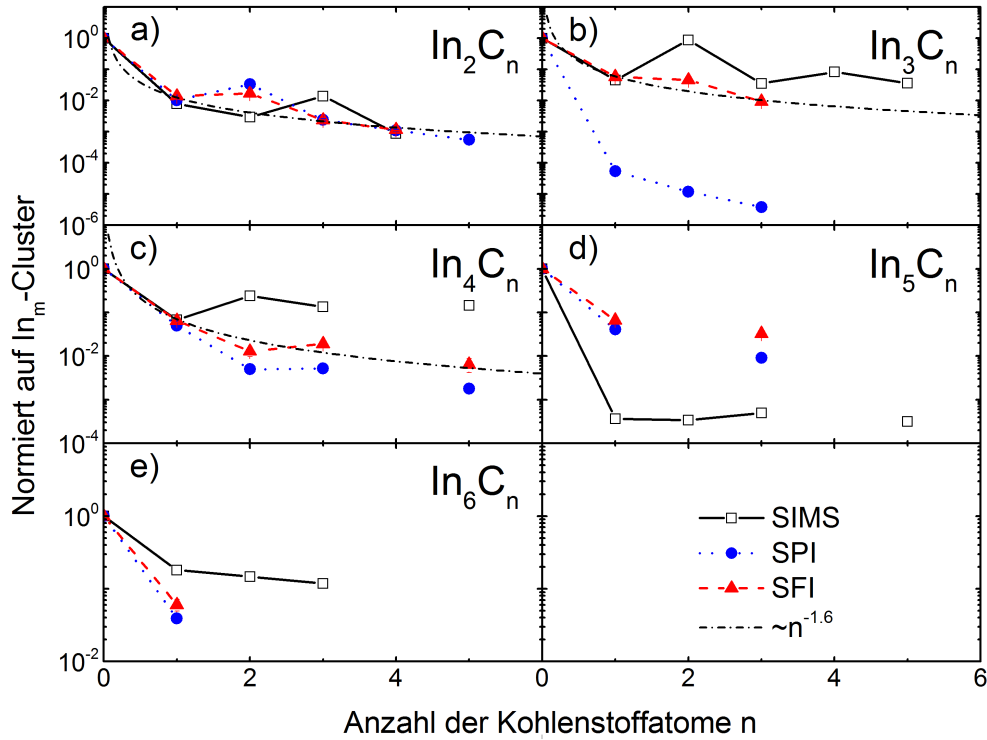


#### 4.2 Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University

kleiner als das Signal des atomaren Indiums bei der Analyse mit Hilfe der Lasernachionisation. Für einen quantitativen Vergleich muss somit die Kurve für das SIMS-Signal 4 Größenordnungen nach unten verschoben werden.

Neben den bereits diskutierten Beobachtungen anhand der Größenverteilung der Indium-Cluster enthält Abbildung (4.9) eine weitere auffällige Besonderheit. Der Verlauf der Größenverteilung aller drei Kurven zeigt einen deutlichen Signalabfall zwischen dem  $\text{In}_7$ - und dem  $\text{In}_8$ -Cluster. Aus dem Auftreten dieses Abfalls sowohl in beiden SNMS-Verteilungen, als auch in der SIMS-Verteilung lässt sich schließen, dass die Ursache dieses Signalabfalls nicht in der Nachionisation liegt, sondern viel mehr eine Eigenschaft der Stabilität dieser Cluster bei der Zerstäubung ist, welche auch bereits beobachtet wurde [105]. Der  $\text{In}_7$ -Cluster ist demnach deutlich stabiler als der  $\text{In}_8$ -Cluster.

### 4.2.3 Häufigkeitsverteilung der Indiumkarbid-Cluster



**Abbildung 4.10:** Größenverteilungen der  $\text{In}_m\text{C}_n$ -Cluster. Die Messsignale wurden jeweils auf den zugehörigen  $\text{In}_m$ -Cluster normiert. Entnommen aus [101]. (Reprinted figure with permission from [101] Copyright 2014 by the American Physical Society.)

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand bei der Analyse von Indium-Proben unter  $\text{C}_{60}$ -Beschuss ist die Analyse von Indiumkarbid-Clustern, welche von der Probenoberfläche emittiert werden. Beim Beschuss einer Probenoberfläche mit Kohlenstoff-Clustern ist es zunächst nicht überraschend, dass durch den vom Projektil eingebrachten Kohlenstoff Verbindungen aus Kohlenstoffatomen und Probenatomen im Massenspektrum der zerstäubten Teilchen nachweisbar sind. Auf den zweiten Blick überrascht die Tatsache, dass Indiumkarbid-Cluster detektierbar sind, schon, da in der festen Phase Indium und Kohlenstoff vollständig unmischbar sind und es bisher keine Methode gibt, solche Cluster in der Gasphase zu erzeugen. Eine zu einem früheren Zeitpunkt veröffentlichte Studie von *Bernstein et al.* stellt daher die Methode des Beschusses von Indiumoberflächen mit  $\text{C}_{60}$ -Clustern zur Synthese eben dieser Indiumkarbid-Cluster vor [106]. Im Rahmen dieser Studie konnten  $\text{In}_m\text{C}_n$ -Cluster in einem Bereich von  $m=2-6$  und  $n \leq 5$  nachgewiesen werden. Abbildung (4.7) zeigt die Anpassung zur Bestimmung des Sättigungssignals mit Hilfe der SPI-Ionisation. Zur Bestimmung

## 4.2 Messungen am Bio-ToF an der Pennsylvania State University

des Sättigungssignals unter SFI-Bedingungen wurde das Messsignal oberhalb der Sättigungsintensität von ca.  $6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  betrachtet.

Die in Abbildung (4.10) gezeigten Größenverteilungen der  $\text{In}_m\text{C}_n$ -Cluster wurden immer jeweils auf den jeweiligen  $\text{In}_m$ -Cluster normiert, um eine Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Messungen sicherzustellen. Die normierten Messsignale sind über der Anzahl der im Indiumkarbid-Cluster enthaltenen Kohlenstoffatome aufgetragen. Ähnlich zu den Verteilungen der reinen Indium-Cluster unterscheiden sich die Ergebnisse, welche mit Hilfe der beiden verschiedenen Nachionisationsverfahren aufgenommen wurden, für Cluster mit  $m = 2, 4, 5, 6$  nicht wesentlich voneinander. Im Gegensatz dazu sind mit der SPI für die  $\text{In}_3\text{C}_n$ -Cluster mit  $n > 0$  nahezu keine Neutralteilchensignale messbar, wohingegen mit dem IR-fs-Lasersystem eine deutliche Neutralteilchenverteilung messbar ist. Somit kann das Fehlen der Neutralteilchensignale bei der Einphotonenionisation mit Hilfe des VUV-Lasers nur auf den Nachionisationsprozess zurückzuführen sein. Ein Ausbleiben des Messsignals bzw. ein deutlich zu geringes Messsignal hat bei der Einphotonenionisation in der Regel die Ursache, dass das Ionisationspotential der Neutralteilchen oberhalb der Photonenenergie liegt. Für zerstäubte Neutralteilchen, deren Ionisationsenergie oberhalb der Photonenenergie des verwendeten Nachionisationslasers (7,9 eV) liegt, können bei der Einphotonenionisation nur solche Teilchen nachionisiert werden, die eine interne Anregungsenergie durch den Zerstäubungsprozess aufweisen, welche zur Nachionisation beitragen kann. Eine solche Anregung senkt das Ionisationspotential der zerstäubten Teilchen derart ab, dass eine in der Literatur sogenannte „*Sub-threshold Ionization*“ stattfinden kann. Eine derartige Absenkung des Ionisationspotentials konnte für Metall-Cluster bereits zuvor beobachtet werden [107–110].

Die nachgewiesenen  $\text{In}_3\text{C}_n$ -Cluster können auch bei einer dissoziativen Photoionisation größerer Indiumkarbid-Cluster entstehen. Hierfür wären die  $\text{In}_4\text{C}_n$ -Cluster die wahrscheinlichsten Ursprungscluster. Um das Messsignal aus einer Fragmentierung eines größeren Clusters zu erklären, müsste die Photonenenergie ausreichen, um sowohl das Ionisationspotential  $IP$ , als auch die Dissoziationsschwelle  $E_D$  für den Ursprungscluster zu überwinden. In [106] wurden mit Hilfe von DFT-Rechnung (Dichtefunktional-Theorie) diese Werte bestimmt. Sie liegen für die  $\text{In}_4\text{C}_n$ -Cluster in der Größenordnung von  $IP = 6,5 - 7 \text{ eV}$  und  $E_D = 2 - 3 \text{ eV}$  und sind somit mit der verwendeten Photonenenergie von 7,88 eV nicht zu überwinden.

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

Cluster	In <sub>3</sub> C	In <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	In <sub>3</sub> C <sub>3</sub>
Adiabatische Ionisierungsenergie (eV)	7,7	5,9	7,1
Vertikale Ionisierungsenergie (eV)	7,8	6,6	7,6

**Tabelle 4.2:** Mit DFT berechnete Ionisierungsenergien für verschiedene In<sub>3</sub>C<sub>n</sub>-Cluster (entnommen aus [106].)

Die von *Bernstein et al.* berechneten Werte für die adiabatischen und vertikalen Ionisierungsenergien für In<sub>3</sub>C<sub>n</sub>-Cluster sind in Tabelle (4.2) aufgelistet. Bei dem Prozess der SPI ist die Schwelle für eine Ionisation die vertikale Ionisierungsenergie und nicht die niedrigere adiabatische. Die mit Hilfe der DFT berechneten Werte für die vertikalen Ionisierungsenergien liegen insbesondere für den In<sub>3</sub>C- und den In<sub>3</sub>C<sub>3</sub>-Cluster nahe an der Photonenenergie des verwendeten Nachionisationslasers von  $h\nu = 7,88$  eV. Bei den üblichen Unsicherheiten, welche bei der Angabe von absoluten Werten aus DFT-Rechnungen auftreten, könnte die Photonenenergie des Nachionisationslasers daher tatsächlich nicht ausreichen, um diese Cluster zu ionisieren. Der berechnete Wert für den In<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Cluster liegt jedoch deutlich unterhalb der Photonenenergie. Um das Fehlen dieses Signals zu erklären, müsste die Ionisationsenergie um mehr als 1 eV zu niedrig berechnet worden sein. Diese mögliche Erklärung ist jedoch höchst unwahrscheinlich, insbesondere, da der von *Bernstein et al.* verwendete B3P86-Code dazu neigt, die Ionisierungsenergien zu überschätzen [106]. Eine weitere mögliche Erklärung für das Fehlen der Signale im Spektrum können äußerst ungünstige Franck-Condon-Faktoren für die hier benötigten Übergänge sein.

Letztendlich kann an dieser Stelle keine abschließende Erklärung für dieses Phänomen gegeben werden. Das Fehlen der Signale zeigt jedoch deutlich, dass es sinnvoll ist, in einer systematischen Studie mehr als ein Nachionisationsverfahren zu verwenden. Nur so können Artefakte, welche aus der Nachionisation der zerstäubten Neutralteilchen entstehen, identifiziert und korrigiert werden.

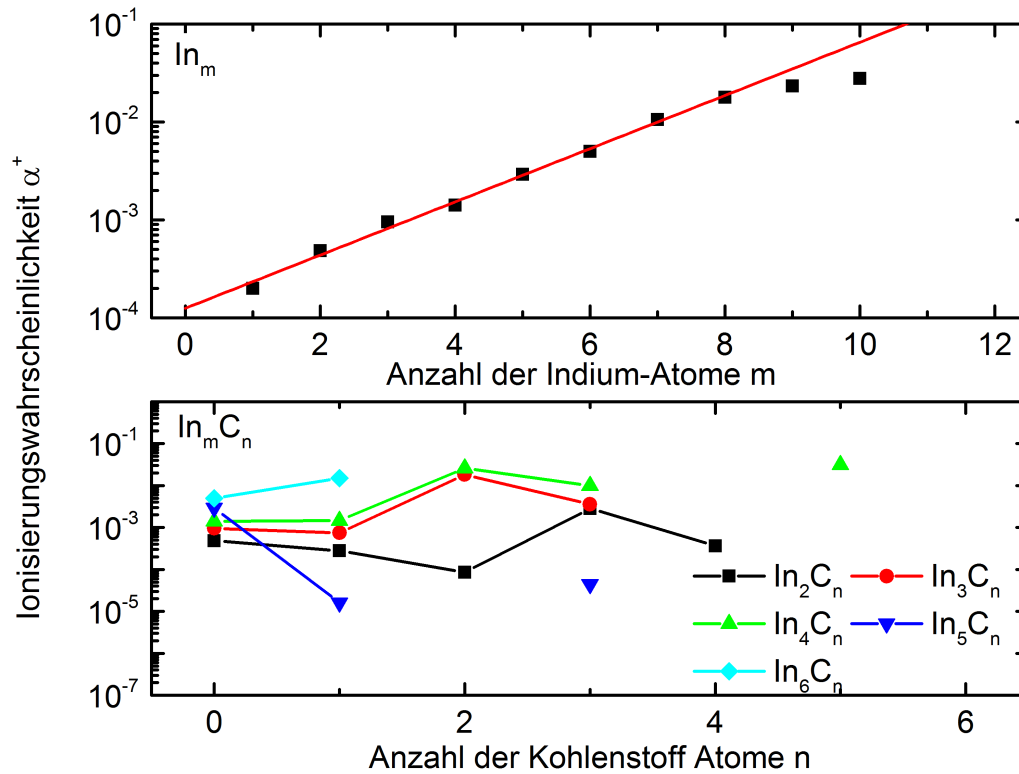
Aus einem Vergleich der Sättigungssignale der Neutralteilchen und der emittierten Kationen lassen sich die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Cluster gemäß

$$\alpha^+ = \frac{S^{\text{SIMS}}}{S^{\text{SIMS}} + S^{\text{SNMS}}} \quad (4.5)$$

berechnen, wobei  $S^{\text{SIMS}}$  das Kationensignal und  $S^{\text{SNMS}}$  das Neutralteilchensignal bezeichnen. Mit Hilfe der in den Abbildungen (4.9) und (4.10) gezeigten Verläufe lässt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit der einzelnen Cluster direkt bestimmen.

Für atomares Indium ergibt sich gemäß Gleichung (4.5) eine Ionisierungswahrscheinlichkeit von

$$\alpha_{\text{In}}^+ = 2 \cdot 10^{-4}, \quad (4.6)$$



**Abbildung 4.11:** Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Indiumkarbid-Cluster unter 20 keV  $\text{C}_{60}^+$ -Beschuss. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit der reinen Indium-Cluster, im unteren Teil ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Indiumkarbid-Cluster gezeigt. Entnommen aus [101]. (Reprinted figure with permission from [101] Copyright 2014 by the American Physical Society.)

wenn mit dem bekannten Anteil des ausgeleuchteten sensitiven Volumens von 3% korrigiert wird.

In Abbildung (4.11) sind die Ergebnisse für die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Indiumkarbid-Cluster grafisch dargestellt.

Für die neutralen, reinen Indium-Cluster ist ein stetiger Anstieg der Ionisierungswahrscheinlichkeit mit der Anzahl der Indium-Atome im Cluster zu beobachten. Diese Beobachtung konnte bereits zuvor von *Staudt et al.* unter Xe-Beschuss gemacht werden [14] und ist ein typisches Verhalten zerstäubter Metall-Cluster. Die Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit mit wachsender Cluster-Größe kann zumindest zum Teil durch eine verminderte Ionisierungsenergie mit steigender Anzahl an Atomen im Cluster erklärt werden. Je mehr Atome einem Metall-Cluster hinzugefügt werden, desto mehr nähert sich die Ionisierungsenergie der Austrittsarbeit des Festkörpers, ausgehend von der Ionisierungsenergie eines einzelnen Atoms, an.

Für die Indiumkarbid-Cluster ist diese Beobachtung nicht mehr zutreffend. Hier

#### 4 Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indiumkarbid-Clustern

zeigt sich eine deutliche gerade-ungerade-Alternierung. Für die  $\text{In}_3\text{C}_n$ -Cluster und  $\text{In}_4\text{C}_n$ -Cluster ist der Verlauf ähnlich, wohingegen er für die  $\text{In}_2\text{C}_n$ -Cluster invertiert ist. Vergleicht man dieses Ergebnis mit DFT-Rechnung [106], so lässt sich dies zumindest mit den vorliegenden Werten für  $m = 3$ , durch eine analoge Alternierung für die Ionisierungsenergien der  $\text{In}_3\text{C}_n$ -Cluster erklären. Die für diese Cluster berechneten Ionisierungsenergien müssen jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da sie für  $n = 1 - 3$  Ionisierungsenergien unterhalb von 7,88 eV vorhersagen, welche jedoch durch das Fehlen der entsprechenden Cluster unter SPI-Bedingungen zumindest bezweifelt werden dürfen. Die Alternierung der  $\text{In}_4\text{C}_n$ -Ionisierungswahrscheinlichkeiten kann auf diese Weise nicht erklärt werden, da die berechneten Ionisierungswahrscheinlichkeiten keine gerade-ungerade-Alternierung aufweisen.

Vor diesem Hintergrund lässt sich sagen, dass eher die Stabilität der Cluster die Häufigkeit ihrer Bildung bei der Zerstäubung mit  $\text{C}_{60}^+$ -Ionen bestimmt. Dieses Ergebnis deckt sich mit früheren Untersuchungen zur Bildung von Metall-Clustern, aus den hervorgeht, dass zerstäubte Cluster sich durch Fragmentierung von hoch angeregten Clustern bilden [108]. Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen erneut deutlich, dass der Anteil an zerstäubten Ionen nur einen geringen Anteil im Fluss der zerstäubten Teilchen darstellen. Der überwiegende Teil an zerstäubten Teilchen wird als Neutralteilchen emittiert.

#### 4.2.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit Hilfe lasergestützter Nachionisation neutral emittierte Cluster, welche sich durch den Beschuss mit  $C_{60}$ -Clusterionen aus einer Indium-Oberfläche bilden, nachgewiesen werden können. Aus den so nachgewiesenen Neutralteilchen lassen sich tiefere Einblicke sowohl in die Bildung von Indiumkarbid-Cluster-Ionen, als auch von neutralen Indiumkarbid-Clustern gewinnen, welche in [101] diskutiert werden. Als entscheidende Erkenntnis dieses Kapitels bleibt festzuhalten, dass beide hier verwendeten und von Grund auf verschiedenen Nachionisations-Methoden eine effektive Nachionisation der zerstäubten Neutralteilchen bieten können.

Die Kombination beider Methoden zeigt sowohl die Probleme auf, welche mit der SPI bei der Benutzung von VUV-Lasern entstehen können, als auch die Probleme, welche mit extrem intensiven und ultrakurzen IR-Pulsen zur SFI einhergehen. Im Falle der VUV-SPI wäre ein Beispiel, dass nahezu kein neutraler  $In_3C_n$ -Cluster nachgewiesen werden konnte, obwohl diese, wie mit der IR-SFI nachgewiesen, im Fluss der zerstäubten Teilchen enthalten sind. Mögliche Ursachen dafür sind, wie zuvor diskutiert, äußerst ungünstige Übergangswahrscheinlichkeiten oder Ionisierungsenergien, welche oberhalb der Photonen-Energie des Lasers liegen.

Im Falle der IR-SFI ist als Problematik, welche bei der Analyse der Spektren zu beachten ist, die starke Fokussierung des Laserstrahls zu nennen. Diese starke Fokussierung kann ein deutliches „Undersampling“ des sensitiven Volumens zur Folge haben. Berücksichtigt man diese Problematiken, liefern beide Nachionisations-Methoden jedoch nahezu identische Ergebnisse, wobei zumindest für die hier untersuchten Metall-Cluster die IR-SFI zu einer leicht erhöhten Fragmentierung der zerstäubten Teilchen führt.

Beobachtungen, wie eine erheblich ansteigende Ionisierungswahrscheinlichkeit mit wachsender Cluster-Größe, welche bereits unter anderen Beschuss-Bedingungen für Metall-Cluster gemacht wurde, konnten nun auch für den Beschuss mit  $C_{60}^+$ -Ionen verifiziert werden. Diese kann zumindest zum Teil mit einer abnehmenden Ionisierungsenergie erklärt werden.





# 5 MeV-SIMS/SNMS

<b>5.1</b>	<b>Justage des Experiments - Einstellen des Beschleuniger-Strahls . . . . .</b>	<b>103</b>
<b>5.2</b>	<b>Messmethode . . . . .</b>	<b>105</b>
5.2.1	Timing des Experiments - Die Interleaved Extraction-Methode . . . . .	105
5.2.2	Auswirkungen auf das Messsignal durch die „Interleaved Extraction“-Technik . . . . .	110
5.2.3	Bestimmung des Stromverlaufes innerhalb eines Beschleunigerpulses - Das Pulse-Mapping . . . . .	113
5.2.4	Verhinderung der Bildung von Oberflächenkontaminationen - Die Interleaved Sputtering-Methode . . . . .	119
<b>5.3</b>	<b>Metalle . . . . .</b>	<b>121</b>
5.3.1	Molybdän . . . . .	121
5.3.2	Indium . . . . .	128
5.3.3	Silber . . . . .	137
5.3.4	Fazit . . . . .	145
<b>5.4</b>	<b>Organische Moleküle . . . . .</b>	<b>147</b>
5.4.1	Irganox . . . . .	148
5.4.2	Coronen . . . . .	154
5.4.3	Fazit . . . . .	162
<b>5.5</b>	<b>Ionische Kristalle . . . . .</b>	<b>163</b>
5.5.1	Kaliumbromid . . . . .	165
5.5.2	Fazit . . . . .	170

Um den Einfluss der Art der Energiedissipation beim Beschuss von Festkörperoberflächen mit Ionen zu untersuchen, wurde am M-Zweig der Materialforschung der GSI ein Flugzeitmassenspektrometer mit Laser-Nachionisation aufgebaut. Der experimentelle Aufbau der Anlage ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Dieses Spektrometer bietet die Möglichkeit, die Zusammensetzung des Flusses zerstäubter Teilchen zu bestimmen. Im Gegensatz zu vielen anderen Techniken ist

mit Hilfe der Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie nicht nur eine Elementanalyse, sondern auch eine Analyse der im Fluss der zerstäubten Teilchen enthaltenen Moleküle und Cluster möglich. Diese Möglichkeit, kombiniert mit der Laser-Nachionisation, bietet völlig neue Einblicke in die Zerstäubung von Festkörpern mit Hilfe von SHI. Erstmals können mit diesem Experiment Ionisierungswahrscheinlichkeiten von Atomen, Molekülen und Clustern beim Beschuss mit den vom Teilchenbeschleuniger UNILAC (Abb. (3.14)) generierten Ionen, welche kinetische Energien von 4,8 MeV/amu aufweisen, bestimmt und mit denen unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuss verglichen werden. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die neuen experimentellen Methoden, die zu diesem Zweck entwickelt wurden, und präsentiert die bisher erzielten Ergebnisse, insbesondere die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten für die Metalle Molybdän und Indium.

## 5.1 Justage des Experiments - Einstellen des Beschleuniger-Strahls

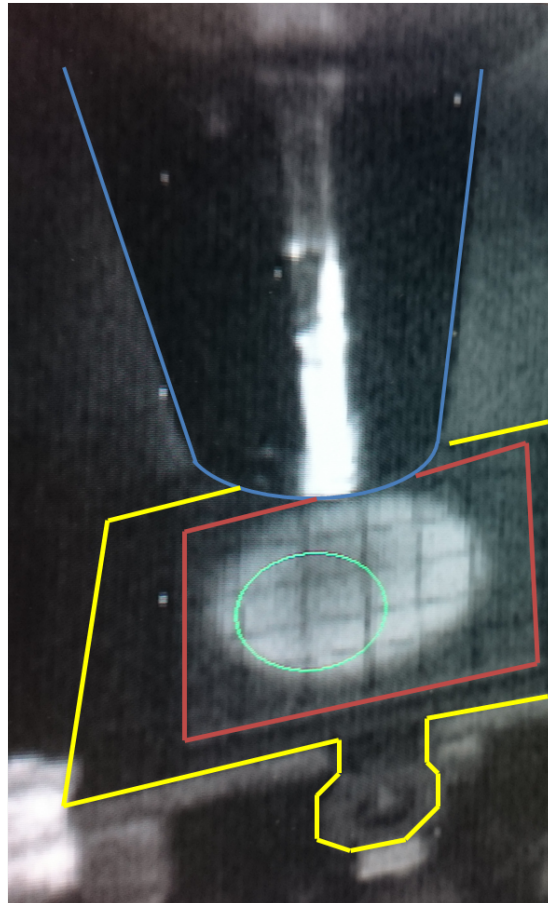
Von grundlegender Bedeutung für die Experimente am Beschleuniger ist die korrekte Lage des Beschleunigerstrahls und des Ionenstrahls der Edelgas-Ionenquelle. Diese beiden Strahlen müssen auf der Probe innerhalb des sensitiven Volumens des Spektrometers zur Deckung gebracht werden.

Für diesen Zweck werden spezielle Leucht-Targets aus Chrom dotiertem Aluminiumoxid verwendet. Diese Leucht-Targets sind in der Lage, sowohl den 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl als auch den Beschleunigerstrahl sichtbar zu machen.

Zunächst wurde der Ar-Ionenstrahl derart eingestellt, dass er das sensitive Volumen des Spektrometers möglichst vollständig ausleuchtet. Zu diesem Zweck wird der Strahl auf der Probe mit Hilfe der Ablenkplatten der Ionenquelle auf einer metallischen Probe so eingestellt, dass ein maximales Signal zu beobachten ist. Anschließend wird der Strahl leicht defokussiert.

Zur weiteren Justage wird die metallische Probe gegen ein Leucht-Target mit Koordinatensystem ausgetauscht und die Position des Strahls mit Hilfe einer Kamera beobachtet und markiert. Zusätzlich zur Markierung des Beschussflecks im Kamerabild kann die Position des Strahls mit Hilfe eines Diodenlasers, welcher durch das Reflextron und die Ionenoptik des Flugzeitspektrometers leuchtet, auf der Probe markiert werden. Die weitere Justage des Beschleunigerstrahls muss

mit Hilfe der Operateure der GSI im Hauptkontrollraum (HKR) vorgenom-



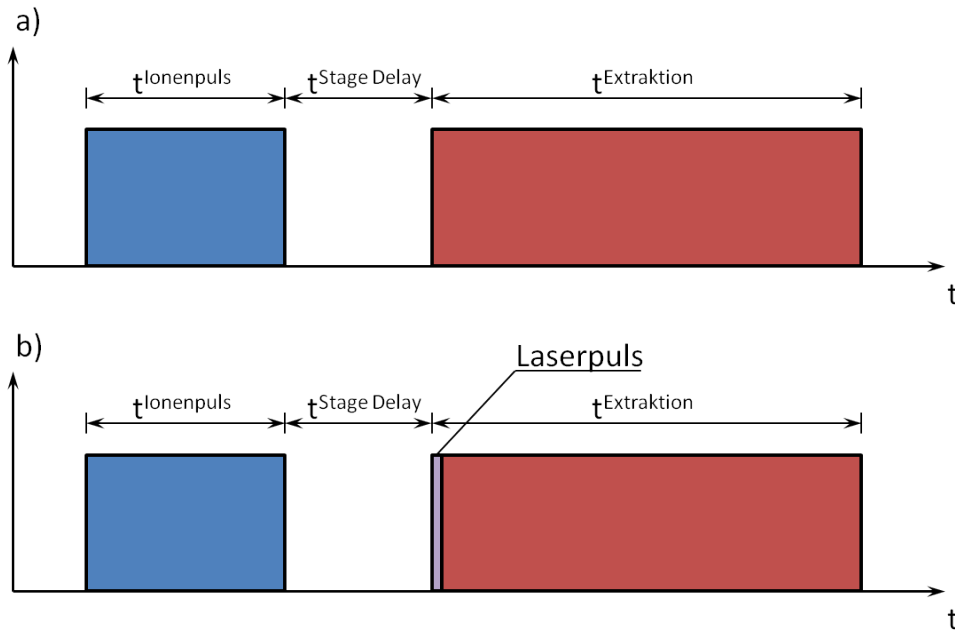
**Abbildung 5.1:** Beschussfleck des UNILAC. In der Mitte der Abbildung ist der Beschussfleck des Beschleunigers als hell leuchtender Kreis zu erkennen. Der grün markierte Bereich stellt den zuvor bestimmten Beschussfleck der Edelgaskanone dar. Die Eintrittsöffnung des Spektrometers ist blau markiert, der Rand des Leuchttargets rot und der des Probenträgers gelb. Die Gitternetzlinien auf dem Leucht-Target besitzen einen Abstand von 2 mm.

men werden. Zu diesem Zweck wird das Kamera-Bild der Probe per Remote-Verbindung im HKR aufgerufen und der Beschleuniger-Strahl mit Hilfe der letzten Ablenkmagneten und Quadrupol-Paaren im M-Zweig justiert. Die Schwierigkeit besteht hierbei zum einen in einer guten Vorjustage seitens der GSI, das heißt der Strahl sollte möglichst parallel zur optischen Achse der Beamline des M-Zweiges in den M1-Ast eintreten. Die Strahllage kann zu diesem Zweck mit Hilfe eines weiteren, auf einem pneumatischen fernsteuerbaren Antrieb montierten Leucht-Target überprüft werden. Von entscheidender Bedeutung, um den Leuchtschirm nicht zu beschädigen, ist bei dieser Justage eine Begrenzung der Primärionenflussdichte auf  $f_P^{\max} \approx 10^8$  Ionen/s cm<sup>2</sup>.

Zum anderen ist die Fokussierung des Strahls mit Hilfe von magnetischen Quadrupolen problematisch, da der Strahl, wenn er in x-Richtung fokussiert wird, in y-Richtung defokussiert wird und umgekehrt. Aus diesem Grund werden immer Paare von zwei Quadrupol-Magneten in Reihe zur Strahlfokussierung verwendet. Abbildung (5.1) zeigt den runden Beschussfleck des Beschleunigers als hell leuchtenden Bereich auf einem Leucht-Target während der Justage des Strahls. Deutlich zu erkennen ist das Gitternetz, welches auf dem Leucht-Target eingezeichnet ist, und dessen Linien einen Abstand von 2 mm aufweisen. Der Beschussfleck der Edelgasquelle ist als grüner Kreis markiert. Der Beschleunigerstrahl ist in diesem Fall nur schwach fokussiert und bildet eine 10 mm-Aperturblende ab, welche sich innerhalb des Strahlengangs befindet. Auf diese Art wird der beschossene Bereich möglichst homogen vom Beschleunigerstrahl ausgeleuchtet. Die dunkel erscheinenden Bereiche innerhalb des Beschussflecks resultieren aus Ionenschäden am Leucht-Target aus früheren Bestrahlungen und stellen einen üblichen Verschleiß dar.

## 5.2 Messmethode

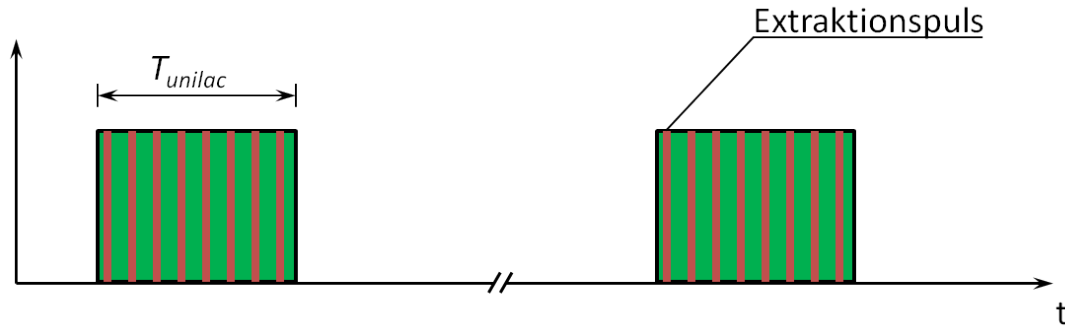
### 5.2.1 Timing des Experiments - Die Interleaved Extraction-Methode



**Abbildung 5.2:** Zeitlicher Ablauf bei einem herkömmlichen a) SIMS- bzw. b) SNMS-Experiments mit verzögerter Extraktion. Der Extraktionspuls wird verzögert nach dem Ende des Primärionenpulses gefeuert. Zusätzlich wird in b) der Laserpuls zur Nachionisation mit der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses erzeugt

Eine herausragende Besonderheit der Hochenergieexperimente ist deren zeitlicher Ablauf. Der übliche Ablauf eines SIMS/SNMS-Experiments mit verzögerter Extraktion ist in Abb. (5.2) dargestellt. Zunächst wird ein Primärionenpuls der Länge  $t^{\text{Ionenpuls}}$  erzeugt, welcher Teilchen aus der Oberfläche zerstäubt und in die Gasphase überführt. Im Anschluss an den Primärionenpuls wird mit Hilfe eines schnellen Hochspannungsschalters die Extraktionsspannung der Länge  $t^{\text{Extraktion}}$  um die Zeit  $t^{\text{Stage-Delay}}$  verzögert zum Ende des Primärionenpulses an die Probe angelegt. Dieser Spannungspuls zur Erzeugung des Extraktionsfeldes wird auch als Extraktionspuls bezeichnet. Die Verzögerung  $t^{\text{Stage-Delay}}$  dient dazu, den an der Probe emittierten Sekundärionen und -neutralteilchen genügend Zeit zur Expansion in den vom Laser ausgeleuchteten Raum oberhalb der Probe zu geben. Im SNMS-Modus wird zusätzlich zu diesen Pulsen ein Laserpuls erzeugt, welcher in der Regel zeitgleich mit der ansteigenden Flanke des Extraktionspulses gefeuert wird.

Bei dieser Art der Messung wird pro erzeugtem Primärionenpuls, welcher üblich-



**Abbildung 5.3:** Schema des zeitlichen Ablauf eines MeV-SIMS-Experiments mit Interleave-Extraction innerhalb des UNILAC-Pulses.

erweise eine Länge zwischen 100 ns und einigen  $\mu$ s aufweist, ein Extraktionspuls erzeugt. Typischerweise ist die Repetitionsrate bei einem solchen Experiment durch die Repetitionsrate des Lasers, welcher zur Nachionisation verwendet wird, begrenzt. Reine SIMS-Experimente können im Prinzip mit Repetitionsraten bis zu einigen 10 kHz durchgeführt werden, wobei die Repetitionsrate zum einen durch die Geschwindigkeit der Datenübertragung der Messkarte und zum anderen durch die zur Aufnahme eines Spektrums benötigte maximale Flugzeit der extrahierten Ionen begrenzt wird. Die Repetitionsrate der MeV-Experimente wird jedoch durch die Repetitionsrate des als Primärionenquelle dienenden Beschleunigers begrenzt, welche für den UNILAC maximal  $f_{UNILAC}^{max} = 50$  Hz beträgt. Diese wird jedoch auf viele Experimente, welche zeitgleich ablaufen, aufgeteilt und ist zusätzlich durch die Art der für den Beschleuniger verwendeten Ionenquelle beschränkt. Dies führt dazu, dass üblicherweise Repetitionsraten von 1-10 Hz verwendet werden. Jedoch liegt die typische Länge eines vom Beschleuniger erzeugten Ionenpulses in der Größenordnung von 1-4 ms. Um diese Pulslänge ideal ausnutzen zu können, wurde zunächst im ersten Strahlzeitblock die Messmethode dahingehend modifiziert, dass während eines Ionenpulses mehrere Extraktionspulse erzeugt werden (Abb.5.3). Diese Technik wird im weiteren Verlauf als „Interleaved Extraction“-Methode bezeichnet.

Dies wird prinzipiell durch zwei verschiedene Timing-Schemata realisiert. Zum einen kann der Delay-Generator (BNC-588, Berkeley Nucleonics Corporation) in einem frei laufenden Gate-Modus betrieben werden. In diesem Modus werden die TTL-Pulse, welche den zeitlichen Ablauf des Experiments steuern, mit einer am Timer vorgewählten Repetitionsrate innerhalb der Gates erzeugt. Diese Gates werden ihrerseits durch einen TTL-Puls, welcher auf den entsprechenden Eingang des Timers gegeben wird definiert. Zu diesem Zweck wird der von der GSI erzeugte „Makro-Puls“ verwendet, welcher mit dem Beschleunigerpuls synchronisiert ist und diesen abbildet. So wird sichergestellt, dass die entsprechenden TTL-Pulse für die Extraktion und den Nachionisationslaser nur während des Be-

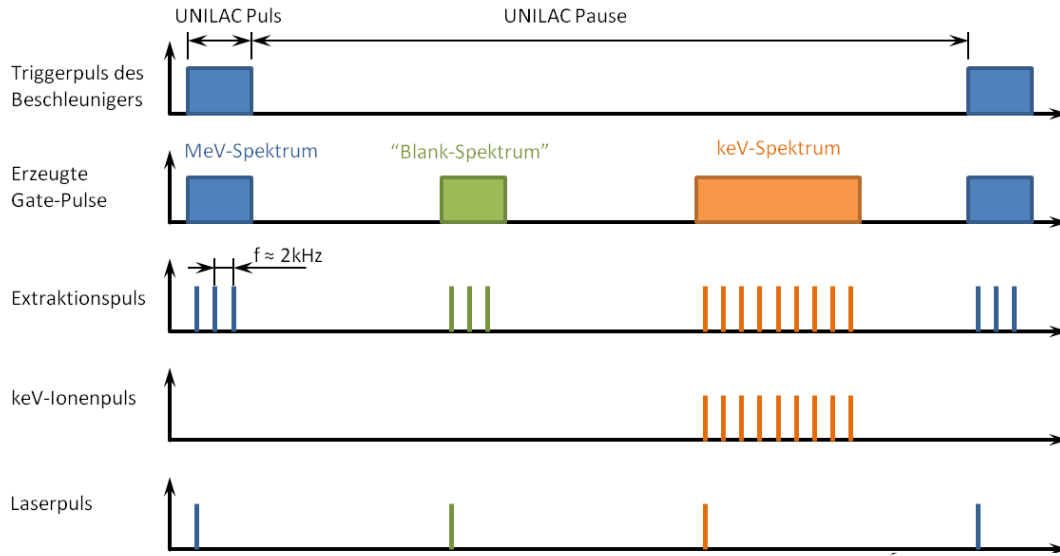
schleunigerpulses erzeugt werden.

Alternativ kann der Delaygenerator im „Burst“-Modus betrieben werden. Hierbei wird der den Beschleunigerpuls abbildende Makropuls als externer Trigger verwendet und dann eine voreingestellte Zahl von Triggerpulsen mit der gewählten Folgefrequenz generiert. Diese Methode bietet den Vorteil, dass die Triggersequenz mit den Beschleunigerpulsen synchronisiert ist. Das heißt, der erste Extraktionspuls besitzt einen festen Abstand zu Startflanke des Beschleunigerpulses.

Bei dieser „Interleaved Extraction“-Methode wird die Probe während der Dauer eines Beschleunigerpulses quasi kontinuierlich beschossen, d.h. auch während das Extraktionspotential anliegt. Dies hat zur Folge, dass die zerstäubten Ionen nicht mehr direkt von der Oberfläche extrahiert werden können, da ansonsten ein kontinuierlicher Ionenstrahl auf das zur Detektion verwendete MCP gerichtet würde. Ein solcher Beschuss kann jedoch den Detektor beschädigen bzw. zu dessen vollständiger Zerstörung durch die Erzeugung von Ionenstrahlinduzierten Spuren führen. Um eine solche Beschädigung zu vermeiden, wird das Experiment derart eingestellt, dass das sensitive Volumen des Spektrometers auf einen Bereich oberhalb der Probe eingeschränkt wird, wie es auch für SNMS-Experimente üblich ist, bei denen der Laserstrahl die zerstäubten Neutralteilchen oberhalb der Probe ionisiert. Dies wird unter anderem dadurch erreicht, dass die Reflektorspannung etwas ( $\Delta U \geq 20$  V) unterhalb des Probenpotentials  $U_{\text{extr}}$  eingestellt wird. Auf diese Weise können nur Teilchen reflektiert werden, welche von einer Höhe  $x > x_{\text{min}} = d_{\text{extr}} \cdot \frac{\Delta U}{U_{\text{extr}}}$  oberhalb der Probenoberfläche starten und deshalb nicht das komplette Extraktionsfeld durchlaufen. Ionen, welche sich zum Zeitpunkt des Einschaltens des Extraktionsfeldes unterhalb von  $x_{\text{min}}$  befinden oder aber während des Extraktionspulses von der Oberfläche emittiert werden, besitzen beim Eintritt in den Reflektor eine zu hohe kinetische Energie und werden dadurch nicht reflektiert. Hierdurch wird das durch den kontinuierlichen Beschuss erzeugte Ionensignal wirkungsvoll unterdrückt.

Die oben beschriebene Methode der „Interleaved Extraction“ führt zu einer Repetitionsrate innerhalb eines Primärionenpulses von bis zu  $f_{\text{Akquise}} = 2$  kHz. Bei einer typischen Repetitionsrate des Beschleunigers von 5 Hz und einer Pulslänge von  $T_{\text{UNILAC}} = 4$  ms ergibt sich somit eine effektive Repetitionsrate des Experiments von  $f_{\text{eff}}^{\text{Rep}} = f_{\text{UNILAC}} \cdot T_{\text{UNILAC}} \cdot f_{\text{Akquise}} = 40$  Hz. Somit lässt sich der Strahl des Beschleunigers deutlich effektiver nutzen als bei der herkömmlichen Messmethodik.

Bei dieser Art der Messung bleiben jedoch die Pausen zwischen den Ionenpulsen des Beschleunigers ungenutzt und das Experiment ist daher während eines Großteils der Messzeit im Ruhezustand. Da zum Nachweis eines durch MeV-Beschuss induzierten Signals zusätzlich immer ein „Blank-Spektrum“, das heißt ein unter gleichen Bedingungen aufgenommenes Spektrum ohne Ionenbeschuss gemessen wird, verdoppelt sich die Ruhezeit des Experiments zusätzlich. Darüber hinaus wird im Anschluss an die Aufnahme der Spektren unter MeV-Ionenbeschuss als



**Abbildung 5.4:** Schema des zeitlichen Verlaufs des Experiments mit optimierter Nutzung der Pausen zwischen den Pulsen des Beschleunigers. Von oben nach unten: Vom Beschleuniger zur Verfügung gestellter Triggerpuls, aus dem Beschleuniger-Triggerpuls erzeugte Gate-Pulse, innerhalb der Gates generierte Extraktionspulse, keV-Ionenpulse, Laserpulse zur Nachionisation.

Referenz üblicherweise ein Spektrum unter 5 keV-Argon-Ionenbeschuss aufgenommen, was die Messzeit zusätzlich verlängert. Wird nun auch im SNMS-Betrieb mit Lasernachionisation gemessen, sinkt die maximal mögliche Repetitionsrate des Experiments auf  $f_{\text{Akquise}} = 500\text{ Hz}$ . Dies führt zu einer erheblichen Verzögerung der Messungen während des Strahlbetriebs und damit zur Vergeudung wertvoller Strahlzeit. Um dies zu verhindern, müssen die Pausen zwischen zwei Pulsen des Beschleunigers effektiv genutzt werden. Zu diesem Zweck wurde ein spezielles Interleaving-Verfahren entwickelt.

Hierbei wird mit Hilfe eines im Eigenbau entwickelten Gate-Generators die Länge des Makropulses gemessen und nach einer Pause der fünffachen Länge des Beschleunigerpulses ein zusätzlicher Gatepuls gleicher Länge wie der Beschleunigerpuls generiert. Im Anschluss wird nach einer weiteren Pause, welche wiederum die fünffache Länge des Beschleunigerpulses aufweist, ein weiteres Gate in Form eines TTL-Pulses generiert, welches eine variabel einstellbare Länge (maximal bis zum nächsten Beschleunigerpuls) aufweist.

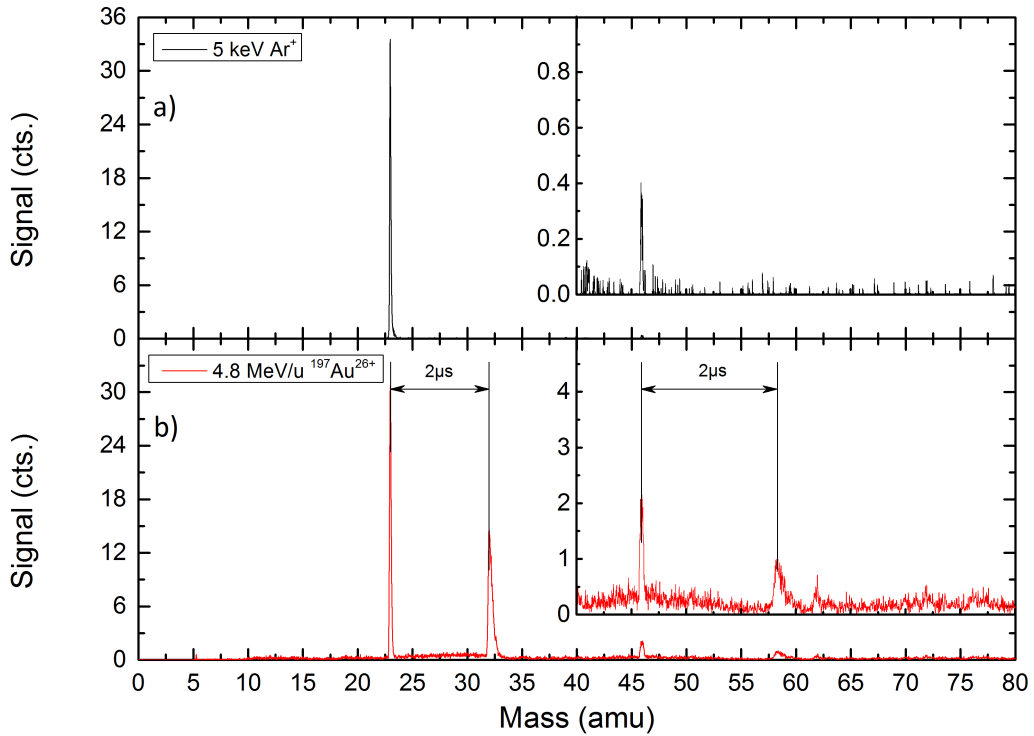
Das resultierende Timingschema ist in Abbildung (5.4) dargestellt. Das erste TTL-Gate (blau) steuert die Aufnahme des vom Beschleunigerpuls generierten Spektrums. Das zweite TTL-Gate gleicher Länge (grün) dient der Aufnahme der Blank-, also Kontrollspektren. Das dritte TTL-Gate variabler Länge (orange) dient der Aufnahme der unter keV-Beschuss aufgenommenen Spektren. Um zusätzlich nicht durch die Repetitionsrate des Lasers beschränkt zu sein, werden



während dieser Gate-Pulse Spektren mit der maximal möglichen Repetitionsrate von bis zu zwei kHz aufgenommen, wobei jeweils das erste in einem Gate aufgenommene Spektrum mit Laserbeschuss gemessen wird. Hierzu wird nur jeweils der erste Triggerpuls eines Gates an den Laser weitergegeben und die restlichen Triggerpulse des Gates zur Aufnahme des zugehörigen SIMS-Spektrums genutzt. Dies ist sinnvoll, da in den meisten Fällen die SIMS-Signale sehr viel kleiner als die SNMS-Signale sind. Auf diese Weise können innerhalb eines einzigen Beschleunigerzyklus sechs Spektren quasi simultan aufgenommen werden und somit können auch die Pausen zwischen den Beschleunigerpulsen zu Datenakquise genutzt werden.

Im Anhang A.6 ist die Beschaltung für diese Technik skizziert.

### 5.2.2 Auswirkungen auf das Messsignal durch die „Interleaved Extraction“-Technik

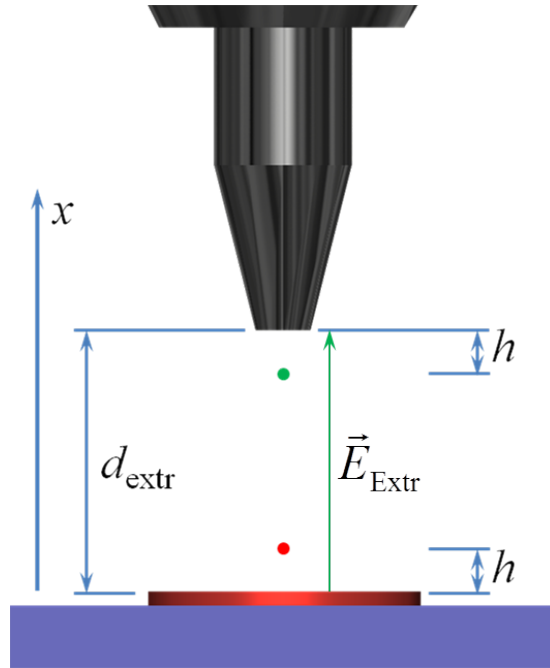


**Abbildung 5.5:** Beispiel für eine Messung mit herkömmlicher „Delayed Extraction“ (a) und der für den Beschuss mit swift heavy ions am Beschleuniger der GSI entwickelten „Interleaved Extraction“-Methode (b). In beiden Fällen wurde ein Extraktionspuls mit einer Länge von 2  $\mu$ s verwendet.

Wie bereits weiter oben erwähnt hat die Methode einer während eines kontinuierlichen Ionenbeschusses erzeugten Extraktion der zerstäubten Teilchen Einfluss auf das Messsignal. In Abb.(5.5) ist ein Ausschnitt aus einem SIMS-Spektrum dargestellt, welches sowohl mit einem gepulsten 5 keV-Ar<sup>+</sup> Ionenstrahl unter „Delayed Extraction“-Bedingungen (obere Hälfte), als auch mit Hilfe der „Interleaved Extraction“-Methode mit SHI-Beschuss (untere Hälfte), aber ansonsten identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurde. Bei einem Vergleich der Spektren sind neben unterschiedlichen Peakhöhen einige Besonderheiten zu erkennen. Zunächst ist ein deutlicher Anstieg der Baseline im unteren Spektrum zu beobachten, welches mit Hilfe des Beschleunigers als Ionenquelle aufgenommen wurde. Dieser Anstieg wird durch Ionen verursacht, welche, während das Extraktionspotential an der Probe anlag, von der Probe in das Spektrometer beschleunigt wurden. Dieser DC-Untergrund rührt von Ionen her, die, obwohl das sensitive Volumen des Spektrometers derart eingestellt wurde, dass Ionen, welche

direkt von der Oberfläche stammen und damit das volle Beschleunigungspotential durchlaufen haben, nicht reflektiert werden, dennoch den Detektor erreichen. Eine mögliche Ursache für diese Ionen kann zum Beispiel eine Fragmentierung eines größeren Clusterions sein, welches nach dem Verlassen der Oberfläche auf dem Weg ins Spektrometer fragmentiert. Da die Geschwindigkeit bei der Fragmentierung im Wesentlichen erhalten bleibt, weisen die Fragmentierungsprodukte eine entsprechend ihrer Masse verringerte kinetische Energie auf und können daher unter Umständen trotz des gegen das Oberflächenpotential verringerten Reflektorpotentials nachgewiesen werden. Der weitaus auffälligere Unterschied zwischen den beiden Spektren besteht jedoch in zusätzlichen Peaks im unteren Spektrum.

Diese Peaks stellen keine zusätzliche Spezies von Sekundärionen dar, welche unter keV-Beschuss nicht nachgewiesen werden, sondern sind vielmehr ein Artefakt der Messmethodik. Bei der „Delayed Extraction“ ist das Spektrometer in einer Art und Weise abgestimmt, dass sich Teilchen, welche sich zum Zeitpunkt des Hochschaltens des Extraktionspotentials im sensitivem Volumen des Spektrometers befinden, am Detektor flugzeitfokussiert werden. Diese Bedingung ist für Teilchen erfüllt, welche sich in einem bestimmten Abstand  $h$  oberhalb der Probe befinden und somit nicht mehr das volle elektrische Feld  $|\vec{E}_{\text{Extr}}|$ , welches zwischen der Probe und der Eintrittsöffnung des Spektrometers herrscht, durchlaufen. Der Abstand zwischen der Eintrittsöffnung des Spektrometers und der Probenoberfläche wird im folgenden mit  $d_{\text{Extr}}$  bezeichnet. Dies führt dazu, dass die Ionen aus dem sensitiven Volumen durch das Extraktionsfeld der Größe  $|\vec{E}_{\text{Extr}}| = U_0/d_{\text{Extr}}$  beschleunigt und damit von einem reduzierten Extraktionspotential  $U'_{\text{Extr}}$  beschleunigt werden. Diese Ionen weisen



**Abbildung 5.6:** Extraktionshöhen bei der Interleaved Extraction-Technik. Die Reflexionsspannung des Spektrometers wird bei der Messung derart eingestellt, dass Teilchen aus einer Höhe  $h$  oberhalb der Probe (rote Scheibe) auf den Detektor fokussiert werden (roter Punkt). Die Besonderheiten der Messmethodik führen dazu, dass am Ende des Extraktionspulses Teilchen, welche aus einer Höhe  $h$  unterhalb des Spektrometereintritts stammen (grün), ebenfalls auf den Detektor fokussiert werden.

eine reduzierte kinetische Energie der Größe

$$E'_{kin} = q \cdot U'_{\text{Extr}} = q \cdot U_0 \cdot (d_{\text{Extr}} - h) \quad (5.1)$$

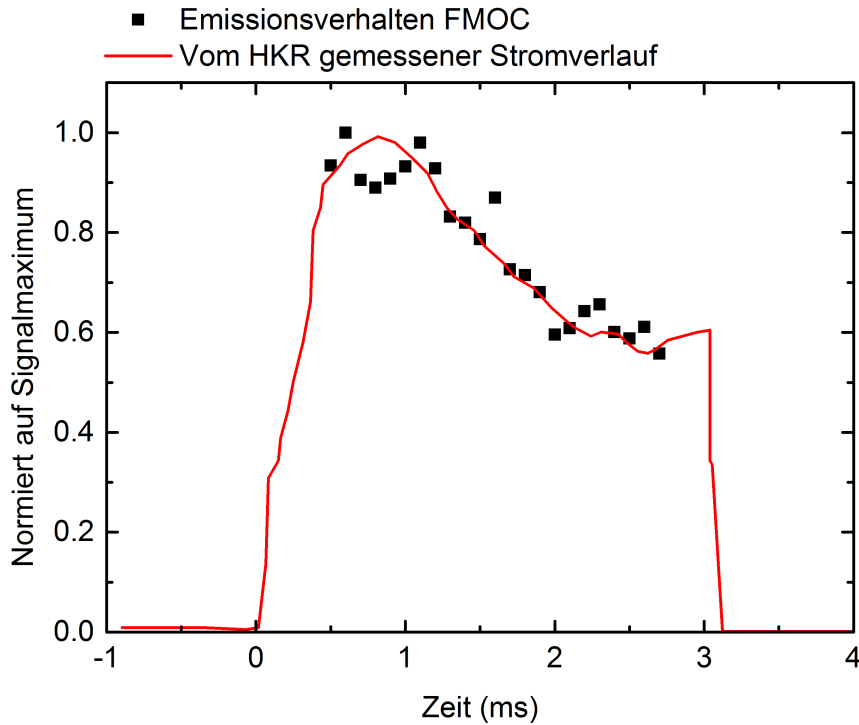
auf.

Beim Abschalten des Extraktionspulses ist diese Bedingung für Teilchen, welche sich um die Strecke  $h$  unterhalb der Extraktionsoptik befinden, ebenfalls erfüllt. Somit werden Teilchen aus diesem Volumen ebenfalls flugzeitfokussiert nachgewiesen, was zu einem zweiten Peak am Ende des Extraktionspulses führt. Dieser zusätzliche Peak erscheint somit exakt um die Länge des Extraktionspulses zu höheren Massen verschoben. Die schlechtere Massenauflösung lässt sich unter anderem mit einem nicht sauberen Abschalten des Extraktionspotentials durch den schnellen Hochspannungsschalter erklären. Das Extraktionspotential wird innerhalb weniger ns von der vollen Extraktionsspannung auf einige zehn Volt geschaltet, anschließend entsteht ein exponentieller Spannungsabfall mit einer RC-Zeit, welche aus den verwendeten Bauteilen im Hochspannungsschalter und der Kapazität der Probe entsteht. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Flugzeit der Ionen zum Detektor und ihrer Masse, erscheint die Verschiebung zwischen den Peaks bei höheren Massen immer größer zu werden, jedoch bleibt die zeitliche Verschiebung konstant. Zur eindeutigen Identifikation der zusätzlichen Peaks wird die Breite des Extraktionspulses variiert. Hierbei ändert sich die Position der tatsächlichen Massenpeaks im Spektrum nicht, die Position der Artefaktpeaks ändert sich jedoch im gleichen Maße, wie die Extraktionszeit geändert wird.

Die minimale Breite des Extraktionspulses und damit der minimale Abstand der zusätzlichen Peaks, wird durch den betrachteten Massenbereich festgelegt. Teilchen, welche aus dem sensitiven Volumen des Spektrometers extrahiert werden, müssen während ihres Weges zur Eintrittsöffnung des Spektrometers kontinuierlich vom Extraktionsfeld beschleunigt werden, damit die Bedingung zur Flugzeitfokussierung erfüllt ist. Je größer die Masse der zu extrahierenden Ionen ist, desto länger muss die Extraktionszeit gewählt werden. Eine Abschätzung für die mindestens benötigte Breite des Extraktionspulses kann über Formel (5.2) gegeben werden:

$$t_{\text{extr}}^{\text{min}} \approx \sqrt{\frac{2d_{\text{Extr}}^2}{U_0} \cdot \frac{m}{q}}. \quad (5.2)$$

### 5.2.3 Bestimmung des Stromverlaufes innerhalb eines Beschleunigerpulses - Das Pulse-Mapping



**Abbildung 5.7:** Zeitlicher Verlauf eines UNILAC-Pulses. Die rote Kurve repräsentiert den vom Hauptkontrollraum (HKR) gemessenen Pulsverlauf, die schwarzen Datenpunkte wurden über das Emissionsverhalten einer FMOC-Probe bestimmt.

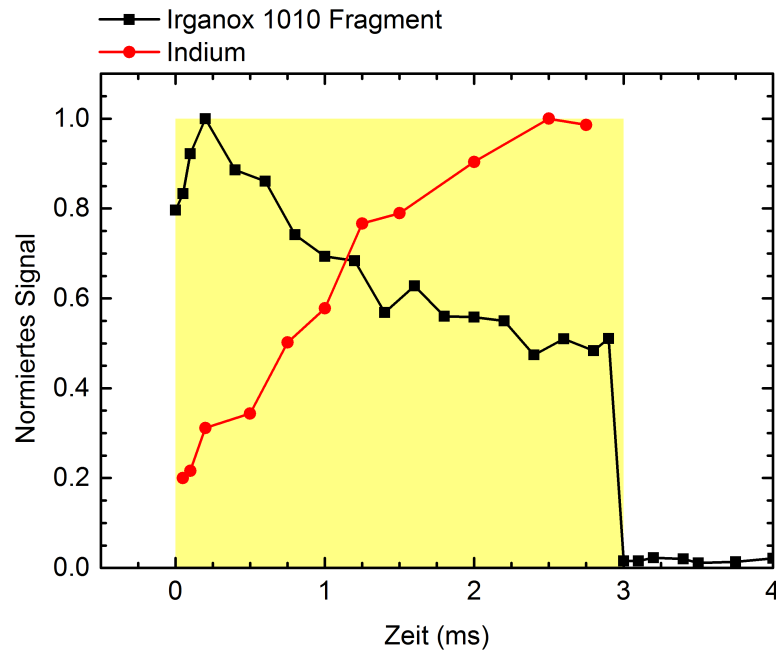
Mit Hilfe der entwickelten Interleaved Extraktion-Messmethode wird zu verschiedenen Zeitpunkten innerhalb des Beschleunigerpulses ein Spektrum aufgenommen. Für eine direkte Vergleichbarkeit der aufgenommenen Spektren wird daher ein idealer Rechteckpuls benötigt. In den Messungen stellte sich heraus, dass diese Voraussetzung für die vom UNILAC zur Verfügung gestellten Pulse nicht gegeben ist. Der Beschleunigerpuls weicht, abhängig von den jeweiligen verwendeten Ionenquellen, deren Alter und den von den Operateuren eingestellten Parametern, erheblich vom idealen zeitlichen Verlauf ab. Erste Hinweise auf derartige Abweichungen lieferten Messungen, bei denen der Nachionisationslaser innerhalb des MeV-SNMS-Gates nicht gefeuert wurde und anschließend das MeV-SNMS-Spektrum mit dem MeV-SIMS-Spektrum verglichen wurde. Bei einem idealen Rechteckpuls dürften diese beiden Spektren keinerlei Unterschiede aufweisen, da sie lediglich zu anderen Zeitpunkten innerhalb eines Pulses, ansonsten jedoch unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden. Es stellte sich allerdings heraus, dass die gemessenen Peak-Höhen im MeV-SIMS-Spektrum

kleiner waren als im MeV-SNMS-Spektrum mit unterdrückter Nachionisation. Ist diese Abweichung konstant, so kann dies durch einen konstanten Korrekturfaktor bei der Auswertung der aufgenommenen Spektren berücksichtigt werden. Spätere Messungen lieferten jedoch andere Verhältnisse zwischen den Massenpeaks in den Spektren, es zeigten sich sogar invertierte Verhältnisse, so dass die Peak-Höhen im MeV-SIMS-Spektrum höher waren als im MeV-SNMS-Spektrum mit unterdrückter Nachionisation.

In Abbildung (5.7) ist der im Hauptkontrollraum gemessene, über viele Pulse gemittelte zeitliche Verlauf des Beschleunigerpulses, normiert auf das Strommaximum im Puls, als rote Kurve dargestellt. Da diese Daten für unser Experiment, insbesondere die Abweichungen von Puls zu Puls, nicht immer verfügbar sind, ist es zur Normierung der unterschiedlichen Spektren von großer Bedeutung, den zeitlichen Verlauf des Beschleunigerpulses während der durchgeführten Messungen bestimmen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren entwickelt, um den zeitlichen Verlauf des Messsignals, im weiteren Verlauf Emissionsverhalten genannt, innerhalb des Beschleunigerpulses zu vermessen. Dieses Emissionsverhalten ist proportional zum aktuellen Strom (vgl. Gleichung (2.25) und (2.40)), welcher vom Beschleuniger geliefert wird, daher bildet dieser zeitliche Verlauf den Beschleunigerpuls ab. In Abbildung (5.7) ist das auf das Emissionsmaximum normierte Emissionsverhalten von einer FMOC-Probe als schwarze Datenpunkte dargestellt.

Zur Aufnahme der zeitlichen Struktur des Beschleunigerpulses muss sichergestellt werden, dass die Datenaufnahme immer zum selben Zeitpunkt, relativ zum Startpunkt des Beschleunigerpulses, erfolgt. Zu diesem Zweck muss der Delay-Generator, welcher den zeitlichen Ablauf des Experiments steuert, im Burst-Modus betrieben werden. In diesem Betriebsmodus startet der Delay-Generator nach dem Erhalt eines TTL-Pulses eine Folge einer Anzahl voreingestellter Puls-Sequenzen zur Datenaufnahme. Um den Start der Sequenzfolge gegen den Beschleunigerpuls zu verschieben, wird mit Hilfe eines weiteren Delay-Generators ein TTL-Puls von exakt der gleichen Länge wie der vom Beschleuniger generierte Ionenpuls erzeugt. Der eigentliche Macro-Puls, welcher mit dem Ionenpuls des Beschleunigers synchronisiert ist, wird nun nicht mehr genutzt, um das Experiment zu starten und die Länge des vom Beschleuniger generierten Ionenpulses zu bestimmen, sondern dazu, den zeitlichen Nullpunkt für den Delay-Generator festzulegen. Mit Hilfe des Delay-Generators kann nun der an das Experiment gesandte Gate-Puls gegenüber dem tatsächlichen Ionenpuls des Beschleunigers verzögert werden. Mit Hilfe dieser Technik lässt sich das der Analyse zugängliche Zeitfenster auch über den tatsächlichen Ionenpuls ausdehnen. Zwei Beispiele für mit dieser Methode aufgenommene Emissionsstrukturen sind in Abbildung (5.8) abgebildet.

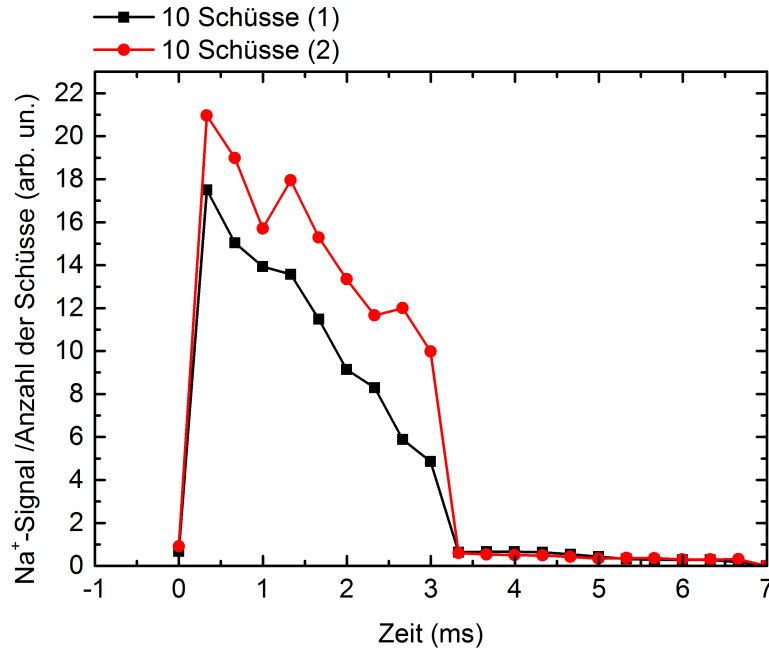
Anhand dieser Abbildung wird auch die dramatisch unterschiedliche Pulsform bei den Bestrahlungen der Proben deutlich. Beide Messungen wurden während des selben Strahlzeitblocks mit identischen Quellen-Typen, jedoch an unterschiedli-



**Abbildung 5.8:** Manuelle Aufnahme des Emissionsverhaltens eines Irganox 1010 Fragments und von Indium. Zur Aufnahme des Emissionsverhaltens wurde der Zeitpunkt der Aufnahme des Spektrums sukzessive gegen den UNILAC-Puls verschoben. Ein idealer rechteckförmiger Puls wurde gelb hinterlegt eingezeichnet.

chen Tagen mit verschiedenen Quellen durchgeführt. Hier wird deutlich, dass bei jeder Messung die zeitliche Form des Beschleunigerpulses ermittelt werden muss.

Der größte Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Verzögerung manuell eingestellt werden muss und innerhalb eines Beschleunigerpulses immer nur ein Spektrum zur jeweils eingestellten Verzögerung gemessen werden kann. Dies führt dazu, dass Schuss-zu-Schuss Schwankungen nicht erfasst werden können. Dies ist jedoch von Bedeutung, da sich während der Messung die zeitliche Struktur des Ionenpulses ändern kann. Abbildung (5.9) zeigt die Änderung der Pulsstruktur des UNILACs, aufgenommen anhand des Emissionsverhaltens von zerstäubten  $\text{Na}^+$ -Ionen aus einer Molybdän-Oberfläche, für zwei Messungen im Abstand von ca. fünf Minuten. Eine derartige Änderung der Pulsform kann durch Korrekturen der Operateure im Hauptkontrollraum an den Strahlparametern entstehen und kann bei einer manuellen Aufnahme der Pulsstruktur zu einer drastischen Verfälschung der gemessenen Pulsform führen. Dies kann nur durch wiederholte Kontrollmessungen für eine zufällig bestimmte Verzögerung überprüft werden. Eine Verbesserung dieser Messmethode kann durch eine Messung an mehreren Zeitpunkten innerhalb eines einzelnen Ionenpulses erzielt werden. Der limitierende Faktor für die Anzahl der Messungen, die pro Ionenpuls möglich sind, ist die Akquiserate der Messkarte bzw. die Repetitionsrate des verwendeten Lasers.

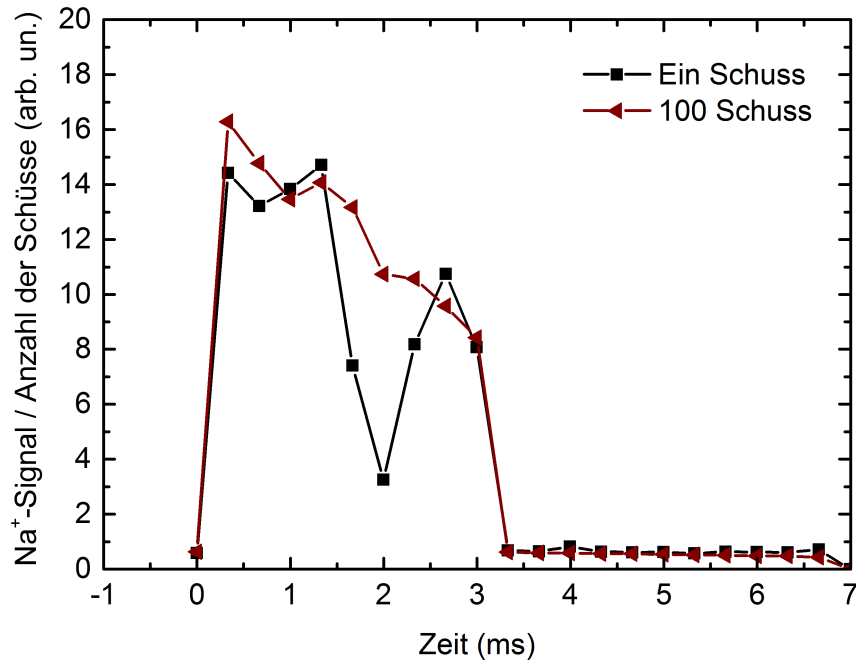


**Abbildung 5.9:** Änderung der zeitlichen Struktur des Beschleunigerpulses über die Zeit. Die beiden dargestellten Emissionsverhalten der Probe wurden im Abstand weniger Minuten aufgenommen.

Unter Nutzung des Lasers wäre innerhalb eines 3 ms langen Pulses lediglich die Aufnahme von zwei Spektren möglich. Aus diesem Grund ist eine Verwendung des Lasers zur Nachionisation für diese Messung nicht immer empfehlenswert. Die maximale Akquiserate der Messkarte bei der Aufnahme eines Spektrums mit einem Massenbereich von 0 bis 1500 amu liegt bei etwa 1,2 kHz<sup>1</sup> und ermöglicht somit eine maximale Aufnahme von 4 Spektren innerhalb eines Pulses, was immer noch keine ausreichende Genauigkeit für die Aufnahme des vollständigen zeitlichen Emissionsverhaltens der Probe bietet. Wird jedoch nur ein repräsentativer Massenbereich, wie zum Beispiel im positiven SIMS der <sup>23</sup>Na-Peak, welcher aufgrund der hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit des Natriums in nahezu allen Proben zu finden ist, ausgewählt, so lässt sich die maximale Akquiserate auf bis zu ca. 3 kHz steigern. Somit ist die Aufnahme von jeweils bis zu zehn Datenpunkten innerhalb eines 3 ms langen Ionenpulses möglich. Wird nun der Startpunkt der Messreihe gegen den tatsächlichen Ionenpuls verzögert, so lässt sich innerhalb weniger Pulse das vollständige Emissionsverhalten der Probe abbilden. In Abbildung (5.10) ist das Ergebnis eines solchen automatisierten Pulse-Mappings

<sup>1</sup>Die Aufnahmegeschwindigkeit wird aufgrund der Übertragungsgeschwindigkeit der Messdaten von der Akquisekarte an den Messrechner begrenzt. Abhängig von der Menge der zu übertragenden Daten und somit der Größe des aufgenommenen Massenbereichs ändert sich somit die Zeit, die zur Übertragung der Daten nötig ist.





**Abbildung 5.10:** Emissionsverhalten von  $\text{Na}^+$ -Ionen, zerstäubt aus einer Molybdänoberfläche, für einen einzelnen Beschleunigerpuls (schwarz) und gemittelt über 100 Beschleunigerpulse (braun).

dargestellt.

Ein weiterer Vorteil der automatisierten Messung des Emissionsverhaltens liegt darin, dass mit dieser Technik auch die Struktur eines einzelnen UNILAC-Pulses vermessen werden kann und die Messung nicht über mehrere Pulse des Beschleunigers ausgedehnt werden muss. Somit können, im Gegensatz zu den Daten, welche die GSI (Abbildung (5.7)) liefern kann, auch Puls-zu-Puls-Schwankungen detektiert werden. Bei einer manuellen Aufnahme wird, ähnlich wie die bei den im HKR bestimmten Pulsverläufen, das Emissionsverhalten über mehrere Pulse gemittelt dargestellt. Abbildung (5.10) zeigt das Emissionsverhalten von  $\text{Na}^+$ -Ionen von einer Molybdän-Oberfläche innerhalb eines einzelnen Beschleunigerpulses verglichen mit dem gleichen Signal gemittelt über 100 Beschleunigerpulse. Bei dem Signalverlauf für einen einzelnen Schuss ist deutlich ein Einbruch des Beschleunigerstromes innerhalb des Pulses zu beobachten. Um Einflüsse durch derartige Puls-zu-Puls-Schwankungen zu minimieren, ist eine Mittlung über eine ausreichende Anzahl an Beschleunigerpulsen notwendig.

Ein wesentlicher Nachteil der automatisierten Aufnahme des Emissionsverhaltens ist, dass auf diese Art lediglich das Emissionsverhalten von zerstäubten Ionen untersucht werden kann. Das Emissionsverhalten der Neutralteilchen kann auf-

grund der maximalen Wiederholrate des Excimerlasers von 500 Hz nicht mit dieser Technik untersucht werden. Diese beiden Emissionsverhalten müssen, je nach Art der Emission, nicht zwingend gleich sein. So kann zum Beispiel eine thermische Desorption durch ein Aufheizen der Probe durch die vom Beschleuniger eingebrachte Energie einen zusätzlichen Anteil im Neutralteilchensignal darstellen. Ein Beispiel für ein unterschiedliches Emissionsverhalten zwischen Neutralteilchen und Ionen wird in Abschnitt (5.4.1) gegeben.

### 5.2.4 Verhinderung der Bildung von Oberflächenkontaminationen - Die Interleaved Sputtering-Methode

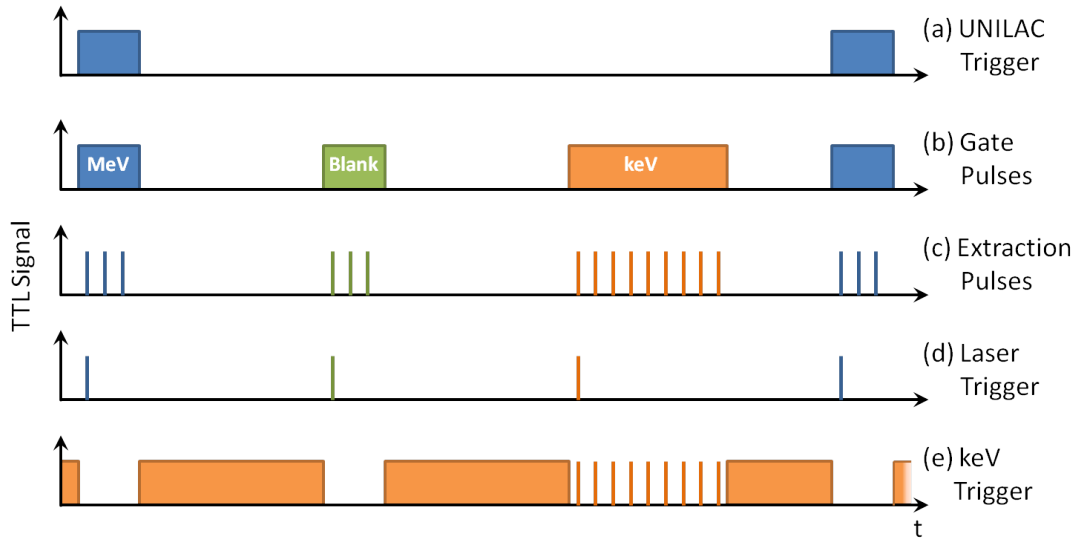
Ein zentrales Ziel der Messungen am Beschleuniger der GSI ist die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit für Teilchen, welche beim SHI-Beschuss einer Oberfläche zerstäubt werden. Um eine solche Bestimmung durchführen zu können, müssen die experimentellen Bedingungen sorgfältig überwacht werden. Ein wesentlicher Aspekt für die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit für zerstäubte Metallionen ist die Sauberkeit der untersuchten Probenoberfläche. Da, wie im Kapitel 2.2 diskutiert, die chemische Umgebung, aus welcher die Teilchen zerstäubt werden, einen entscheidenden Einfluss auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit hat und diese im Fall der Bedeckung der Oberfläche mit schon wenigen Sauerstoffatomen für positiv geladene Ionen um Größenordnungen größer sein kann als die Ionisierungswahrscheinlichkeit für eine reine Metalloberfläche, ist es dringend erforderlich, während des Experiments eine Oxidation der Oberfläche zu verhindern.

Durch die Präparation der Proben (Reinigung mit Isopropanol und Aceton im Ultraschallbad an Atmosphäre) ist deren Oberfläche durch eine native Oxidschicht von wenigen Monolagen bedeckt. Auch organische Rückstände lassen sich nicht vollständig von der Oberfläche entfernen. Eine Methode zur Reinigung von Proben vor der Analyse ist das sogenannte Sputtercleaning im Vakuum. Bei dieser Technik wird die Probe mit einem chemisch inerten Ionenstrahl beschossen, um Rückstände an der Oberfläche zu zerstäuben und somit eine dynamisch gereinigte Oberfläche zu erhalten. Mit Hilfe der Ar-Ionenquelle ist dies einfach durch einen kontinuierlichen Beschuss (DC, engl. direct current) zu realisieren.

Nachdem die Oberfläche auf diese Art gereinigt wurde, werden Atome aus dem Restgas in der Vakuumkammer wieder adsorbiert. Die Bedeckungsrate der Oberfläche während der Analyse ist bei den Experimenten derart hoch, dass sich zwischen den Pulsen des Beschleunigers wieder ein Oxid an der Oberfläche bilden kann.

Um eine derartige Oxidbildung zu unterbinden, wurde das Messprotokoll, wie es für das Interleaved-Timing-Schema bereits in Kapitel 5.2.1 beschrieben wurde, erweitert. Die 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionenquelle wird zur Analyse dynamisch gereinigter Oberflächen in einem „Interleaved Sputtering“ Modus betrieben, welcher in Abbildung (5.11) schematisch dargestellt ist. In diesem Modus wird die Probe zwischen den einzelnen Messzyklen für die Aufnahme von MeV-, keV- und Blank-Spektren kontinuierlich mit dem Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahl beschossen.

Um dies zu ermöglichen, werden die künstlich erzeugten Gatepulse zunächst invertiert und zusätzlich zu den Triggerpulsen für die Spektrenaufnahme auf den schnellen Hochspannungsschalter gegeben, welcher den Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahl pulst. Somit wird die Probenoberfläche zwischen den Gates der Analysezyklen durch den



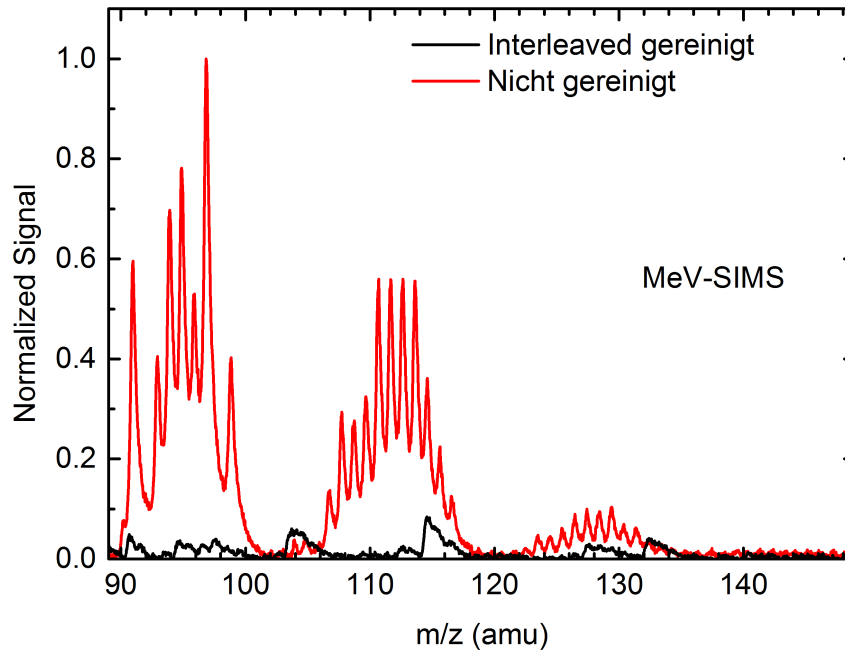
**Abbildung 5.11:** Zeitlicher Verlauf des Experiments mit interleaved sputtering durch die 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionenquelle.

niederenergetischen Ionenstrahl gereinigt, jedoch die Oberfläche während eines Analysezyklus nicht beschossen, außer im gepulsten Modus zur Datenaufnahme innerhalb des keV-Gates.

Innerhalb dieses Gates werden wie zuvor die Triggerpulse für das „Delayed Extraction“-Analyseschema an den Pulser der Ionenkanone geleitet. Mit Hilfe dieses zeitlichen Verlaufs lässt sich immer eine durch Ionenbeschuss präparierte saubere Oberfläche analysieren und damit Änderungen in der Ionisierungswahrscheinlichkeit durch Oberflächenkontaminationen - insbesondere durch Oxidation - ausschließen. Ein ähnliches Verfahren zur Messung der Ionisierungswahrscheinlichkeit an einer Indiumoberfläche unter atomarem und Cluster-Ionenbeschuss wurde auch von *Samartsev et al.* verwendet. Hier wurde zwischen den Analysezyklen mit einer 10 keV-Au<sub>m</sub><sup>-</sup>-Ionenquelle die Oberfläche ebenfalls mit Hilfe eines kontinuierlichen 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahls dynamisch gereinigt. Hier konnte ein erheblicher Einfluss auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit der zerstäubten Teilchen durch Oberflächenkontaminationen beobachtet werden und die Wirksamkeit der dynamischen Reinigung gezeigt werden [35]. Im Anhang A.6 ist die Beschaltung für diese Technik skizziert.

## 5.3 Metalle

### 5.3.1 Molybdän



**Abbildung 5.12:** Molybdän-Spektrum unter 4,8 MeV/amu-Beschuss ohne Laser-Nachionisation. Die Abbildung veranschaulicht den Einfluss des Interleaved Sputterings auf das Messsignal. Bei der schwarzen Kurve wurde zwischen den einzelnen Analysezyklen mit Hilfe des 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahls die Probe dynamisch gereinigt.

Molybdän ist als Probe für die Nachionisation mit Hilfe von 157 nm-VUV-Lasern besonders gut geeignet, da dieses Metall für die hier verwendete Wellenlänge von 157 nm einen außergewöhnlich hohen Photoionisationsquerschnitt aufweist [83]. Somit sind zur effizienten Nachionisation nur vergleichsweise geringe Leistungsdichten des Nachionisationslasers erforderlich. Abbildung (5.12) zeigt zwei MeV-SIMS-Spektren einer Molybdän-Probe unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss. In beiden Fällen wurde keine Nachionisation verwendet. Jedoch ist die deutliche Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit durch das native Oxid an der Metalloberfläche zu erkennen. Die rote Messkurve wurde ohne die Interleaved Sputtering-Technik aufgenommen. In diesem Fall wurde das native Oxid, welches sich noch an der Oberfläche befindet, nicht durch Ionenbeschuss während der Analysezyklen entfernt. Bei der Aufnahme der schwarzen Messkurve wurde zwischen den Analysezyklen mit Hilfe des 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionenstrahls die Probenoberfläche kontinuierlich beschossen. Auf diese Weise wurde sowohl das native Oxid entfernt,

als auch ein Neuaufbau einer Oxidschicht durch Adsorbate aus dem Restgas der Vakuumkammer verhindert.

Bei der Analyse der Proben mit Hilfe der Interleaved Sputtering-Technik ist der Überlapp zwischen dem zur Probenreinigung verwendeten Ionenstrahl und den zur Analyse verwendeten Ionenstrahlen wichtig. Für die Analyse mit der  $\text{Ar}^+$ -Quelle ist diese Bedingung selbstverständlich erfüllt, da hier dieselbe Ionenquelle zur Reinigung und Analyse der Probe verwendet wird.

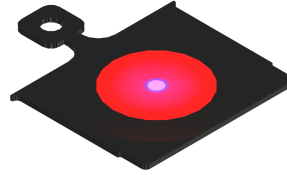
Anders stellt sich die Situation für den UNILAC dar. Hier ist der vom Beschleuniger beschossene Bereich deutlich größer als der von der

Sputterquelle gereinigte Bereich, jedoch ist das sensitive Volumen des Spektrometers deutlich kleiner als der vom Beschleuniger ausgeleuchtete Bereich. Dies lässt sich relativ einfach dadurch überprüfen, dass der Strahl der  $\text{Ar}^+$ -Quelle um ein bis zwei Millimeter in jede Richtung ausgelenkt wird und die Änderung des Sekundärionensignals betrachtet wird. Bei einer solchen Überprüfung verschwindet das Signal nahezu vollständig. Wird nun der Ionenstrahl der  $\text{Ar}^+$ -Quelle derart eingestellt, dass er einen Durchmesser von ca. 2 mm besitzt, ist sowohl mit dem 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Strahl als auch mit dem UNILAC-Strahl eine vollständige Ausleuchtung des sensitive Volumens des Spektrometers möglich.

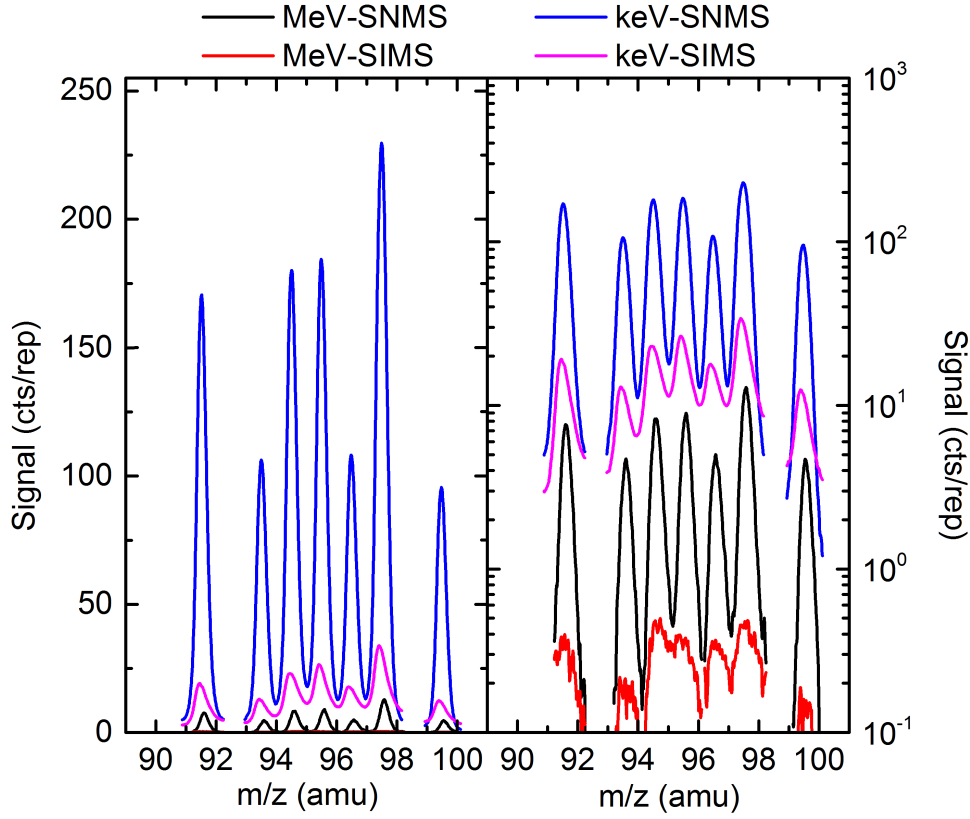
Bei dem experimentellen Aufbau an der GSI ist eine genaue Analyse des Laserstrahlprofils am Ort der Ionisation oberhalb der Probenoberfläche aufgrund der gegebenen Bedingungen nicht möglich. Somit ist auch die Bestimmung der Leistungsdichte der VUV-Laserpulse innerhalb des sensitive Volumens nicht realisierbar. Auch ist mit dem verwendeten Laser beim aktuellen Aufbau des Experiments eine Sättigung des Messsignals und eine direkte Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit gemäß

$$\alpha^+ = \frac{S^{\text{SIMS}}}{S_{\text{sat}}^{\text{SIMS+SNMS}}} \quad (5.3)$$

nicht durchführbar, da mit dem verwendeten Laser nicht genügend hohe Leistungsdichten erzeugt werden können. Aus diesem Grund ist die Messung der Referenzspektren mit Hilfe des keV-Ionenstrahls von entscheidender Bedeutung für die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter MeV/amu-Beschuss. Ist nämlich die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_{\text{keV}}^+$  für die untersuchte Probe für



**Abbildung 5.13:** Überlagerung der Ionenstrahlen und des sensitive Volumens des Spektrometers auf einem Standard-Omicron-Probenträger. Rot: Beschussfeld des Beschleunigers, blau: Beschussfeld der  $\text{Ar}^+$ -Quelle, weiß: sensitive Volumen

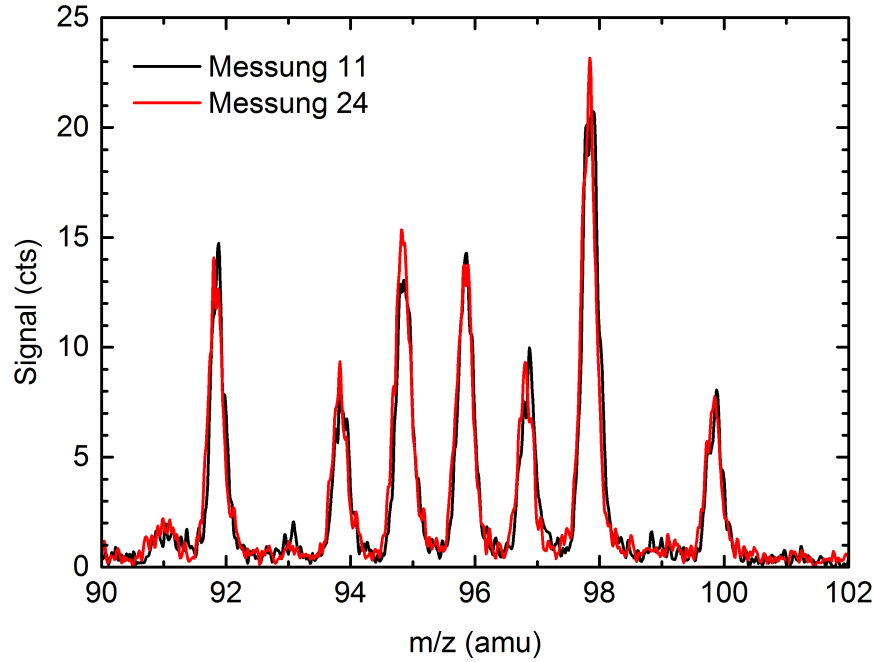


**Abbildung 5.14:** Massenbereich für die Analyse zur Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_{MeV}^+$  (Mo) für Molybdän-Atome bei der Zerstäubung von Molybdän unter MeV/u-Beschuss. In dieser Abbildung sind lediglich die Signal der Molybdän-Isotope abgebildet.

den Beschuss mit 5 keV- $Ar^+$  Ionen unter einem Winkel zur Oberflächennormalen von  $45^\circ$  bekannt, so lässt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_{MeV}^+$  für den SHI-Beschuss durch den Vergleich der Messungen mit der  $Ar$ -Quelle und dem UNILAC-Strahl bestimmen. Der Photoionisationsquerschnitt für die Einphotonenionisation  $\sigma_{SPI}$  für zerstäubte Metallatome oder -cluster ist unabhängig von der Art der Überführung der Teilchen in die Gasphase und hängt nur von der Art der zerstäubten Teilchen ab. Wird nun die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_{keV}^+$  bei der Zerstäubung der Oberfläche mit Hilfe von 5 keV- $Ar^+$ -Ionen unter einem Beschusswinkel von  $45^\circ$  gemäß

$$\begin{aligned} \alpha_{keV}^+ &= \frac{S_{keV}^{SIMS}}{S_{keV,sat}^{SIMS+SNMS}} \\ &= \frac{S_{keV}^{SIMS}}{S_{keV}^{SIMS+SNMS}} \cdot c \end{aligned} \quad (5.4)$$

bestimmt, wobei der Index „sat“ für ein gesättigtes SNMS-Messsignal steht, so lässt sich ein dimensionsloser Faktor  $c$  bestimmen, welcher ein Maß für die Un-



**Abbildung 5.15:** Überlagerung zweier Molybdän-Spektren, welche jeweils bei einer zeitlichen Verschiebung des Starts der Datenaufnahme gegenüber des UNILAC-Pulses von 1000  $\mu\text{s}$  während und nach Abschluss der Messung aufgenommen wurden. In schwarz ist der 11. Messwert und in rot der 24. Messwert dargestellt.

terschreitung des Sättigungswertes des SNMS-Signals  $S^{\text{SNMS}}$  darstellt. Dieselbe Überlegung lässt sich nun für die Messsignale, welche unter dem Beschuss mit MeV/amu Ionen aufgenommen wurden, anstellen und führt analog zu Gleichung (5.5):

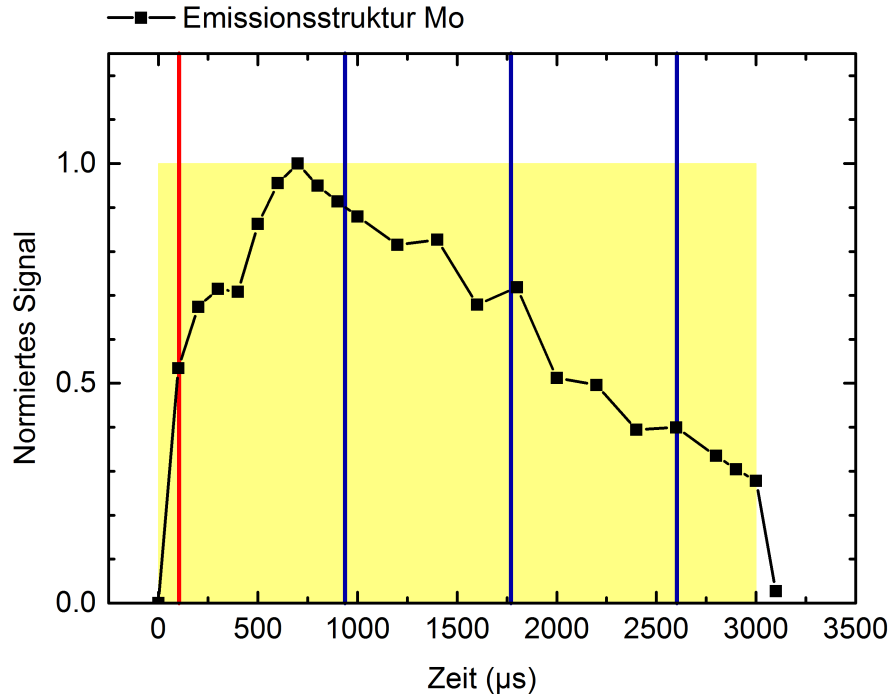
$$\alpha_{\text{MeV}}^+ = \frac{S_{\text{MeV}}^{\text{SIMS}}}{S_{\text{MeV}}^{\text{SIMS+SNMS}}} \cdot c. \quad (5.5)$$

Da sich alle aufgenommenen Spektren lediglich durch die verwendeten Primärionen und das Feuern des Nachionisationslaserpulses unterscheiden, aber unter ansonsten gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, lassen sich die derart aufgenommenen Messsignale direkt miteinander vergleichen. Somit ergibt sich für die Ionisierungswahrscheinlichkeit von unter SHI-Beschuss zerstäubten Teilchen  $\alpha_{\text{MeV}}^+$  unabhängig von der Nachionisationseffizienz  $\alpha_0$

$$\alpha_{\text{MeV}}^+ = \frac{S_{\text{MeV}}^{\text{SIMS}}}{S_{\text{MeV}}^{\text{SIMS+SNMS}}} \cdot \frac{S_{\text{keV}}^{\text{SIMS+SNMS}}}{S_{\text{keV}}^{\text{SIMS}}} \cdot \alpha_{\text{keV}}^+. \quad (5.6)$$

Zur Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Molybdän unter Be-





**Abbildung 5.16:** Zeitlicher Verlauf des UNILAC-Pulses reproduziert aus dem Emissionsverhalten von Mo-Atomen. In rot eingezeichnet ist der Zeitpunkt der MeV-SNMS-Messung, in blau die Zeitpunkte der MeV-SIMS-Messungen. Der gelbe Bereich stellt den idealen Beschleunigerpuls dar.

schuss mit  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$  wurde jedes Mo-Isotop einzeln analysiert. In Abbildung (5.14) sind die untersuchten Analysebereiche dargestellt. Die SIMS-Signale für das Molybdän unter SHI-Beschuss sind nur geringfügig höher als das Rauschen, reichen jedoch aus, um eine Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit gemäß (5.6) durchzuführen. Auffällig hierbei ist, dass sich das Verhältnis zwischen den Peakhöhen der unterschiedlichen Isotope für SIMS und SNMS leicht voneinander und vom natürlichen Isotopenverhältnis unterscheidet. Die wahrscheinlichste Ursache für diesen Unterschied ist ein Beitrag durch kleinste Verunreinigungen innerhalb der Probe, deren Ionisierungswahrscheinlichkeit oder deren Ionisationsquerschnitt sich von denen des Molybdäns unterscheiden. Diese Verunreinigungen tragen zur Unsicherheit bei der Bestimmung des Molybdänsignals bei. Die Ergebnisse aus dieser Analyse sind in Tabelle (5.1) zusammengestellt.

Es ergibt sich eine Ionisierungswahrscheinlichkeit ohne Korrekturen für zerstäubte Molybdän-Atome relativ zur Ionisierungswahrscheinlichkeit unter  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Beschuss von  $\alpha_{\text{MeV}}^+ = (0,4 \pm 0,1) \alpha_{\text{keV}}^+$ .

		Isotop						
		<sup>92</sup> Mo	<sup>94</sup> Mo	<sup>95</sup> Mo	<sup>96</sup> Mo	<sup>97</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo
<b>keV</b>	SNMS	8757	5396	9441	9559	5541	12314	4422
	SIMS	1551	1022	1911	2077	1448	2699	999
<b>MeV</b>	SNMS	334	199	378	381	224	567	189
	SIMS	31	16	40	33	29	46	10
$\alpha_{\text{MeV}}^+ / \alpha_{\text{keV}}^+$		$(43 \pm 1) \%$						

**Tabelle 5.1:** Peakintegrale der verschiedenen Molybdän-Isotope unter 4,8 MeV-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup> Beschuss und daraus abgeleitete relative Ionisierungswahrscheinlichkeit.

Diese Rechnung ist jedoch nur solange zulässig, wie sich der vom Beschleuniger gelieferte Strom und damit die Anzahl der pro Zeit und Fläche auftreffenden Ionen nicht ändert. Um dies zu überprüfen, wurde der Zeitpunkt, zu dem die Messung innerhalb des Beschleunigerpulses aufgenommen wurde, manuell variiert, wie in Kapitel (5.2.3) beschrieben.

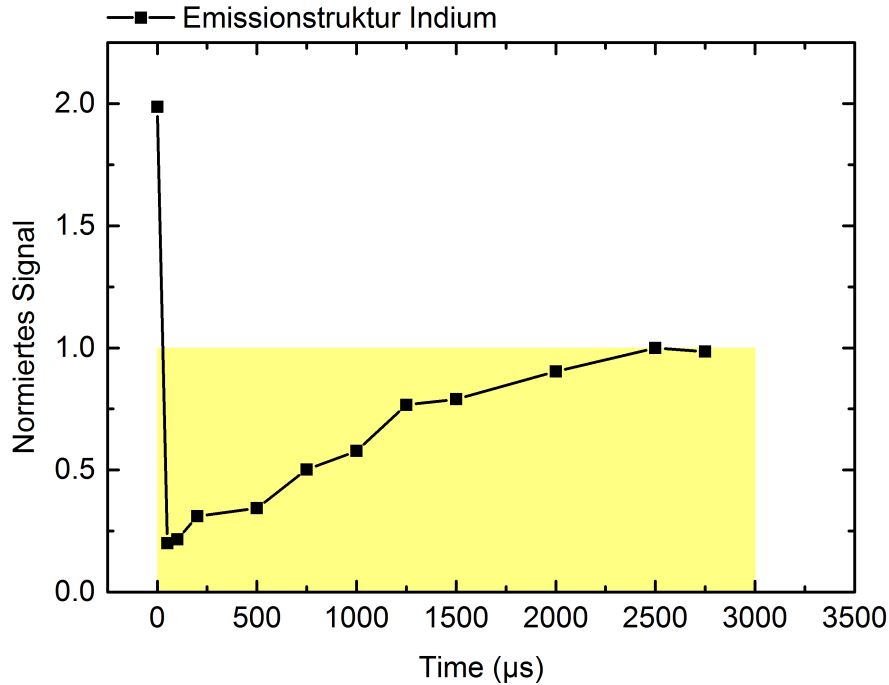
Um sicherzustellen, dass während der Messung der Strom, den der Beschleuniger liefert, nicht driftet, wurde stichprobenartig nach Abschluss der Messreihe der Messwert bei einer zeitlichen Verschiebung von 1000  $\mu\text{s}$  erneut aufgenommen. In Abbildung (5.15) ist die Überlagerung dieser beiden Messung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die beiden Spektren nahezu identisch sind. Somit kann der Strom über die gesamte Dauer der Messung als konstant angesehen werden. Ein wichtiger Aspekt, welcher bei der Analyse berücksichtigt werden muss, sind nicht nur Schwankungen zwischen den Pulsen, sondern auch die zeitliche Struktur des Beschleunigerpulses. Die einzelnen Messungen wurden zu unterschiedlichen, jedoch in jedem Puls denselben, Zeitpunkten aufgenommen. Zusammen mit der ersten Messung wurde wie üblich der Laser gefeuert, so dass ein MeV-SNMS-Spektrum aufgenommen wurde (Abbildung 5.16, rote Linie). Alle weiteren aufgenommenen Spektren wurden ohne die Benutzung des Lasers aufgenommen. Sie repräsentieren folglich MeV-SIMS-Spektren (Abbildung 5.16, blaue Linien). Zur Analyse des Beschleunigerpulses wurde der Massenbereich von Masse 90 bis Masse 102 ausgewählt, da er sämtliche Isotope des Molybdän-Signals beinhaltet. Das Messsignal wurde anschließend normiert. In Abbildung 5.16 ist der zeitliche Verlauf des UNILAC-Pulses dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass dieser Puls ein ausgeprägtes Maximum bei 700  $\mu\text{s}$  nach Beginn des Pulses aufweist. Diese Abweichungen vom idealen Rechteckprofil müssen bei der Analyse der Spektren berücksichtigt werden. Zum Zeitpunkt der SNMS-Messung ist der Strom im UNILAC-Puls auf ca. 67% des Maximalwertes angestiegen. Für die SIMS-Messungen wird der Mittelwert des Stroms zu den Messzeitpunkten bestimmt, welcher 79% des maximalen Stroms im Puls beträgt. Berücksichtigt man diese Korrekturen, liefert dies eine Ionisierungswahrscheinlichkeit von  $\alpha_{\text{MeV}}^+ = (0,36 \pm 0,08) \cdot \alpha_{\text{keV}}^+$ . Für eine reine Molybdänoberfläche haben *Mai et al.* eine Ionisierungswahrscheinlichkeit für den Beschuss mit 5 keV-Ar<sup>+</sup> unter 45° von  $\alpha_{\text{keV}}^+ = 1,1 \cdot 10^{-4}$  bestimmen

können[111]. Somit lässt sich für den Beschuss mit  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen eine Ionisierungswahrscheinlichkeit von

$$\alpha_{\text{MeV}}^+ = (4,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$$

berechnen.

### 5.3.2 Indium



**Abbildung 5.17:** Zeitlicher Verlauf des UNILAC-Pulses, reproduziert aus dem Emissionsverhalten zerstäubter In-Atome. Der gelbe Bereich stellt den idealen Beschleunigerpuls dar. Zu beachten ist hier, dass der gemessene Wert bei 0 µs nicht durch den Beschleunigerpuls, sondern durch den Reinigungspuls mit der Ar-Ionenquelle hervorgerufen wird. Das Signal wurde auf das Maximum innerhalb des Beschleunigerpulses normiert.

Analog zu den Messungen an Molybdän wurden Messungen an Indium durchgeführt. Bei dieser Messreihe wurde die Indium-Probe mit Hilfe von 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen und mit 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Ionen unter Verwendung der Interleaved Sputtering-Methode analysiert. Zusätzlich wurden die zerstäubten Neutralteilchen mit Hilfe des F<sub>2</sub>-Lasers nachionisiert. Die Probe wurde zwischen den einzelnen Analysezyklen mit Hilfe der Argon-Sputterionenquelle kontinuierlich beschossen, um einen Aufbau von Oxiden an der Oberfläche zu verhindern. Im Rahmen dieser Analyse wurde eine andere Technik angewandt, um Einflüsse durch die Struktur des UNILAC-Pulses zu vermeiden (Abb.(5.17)).

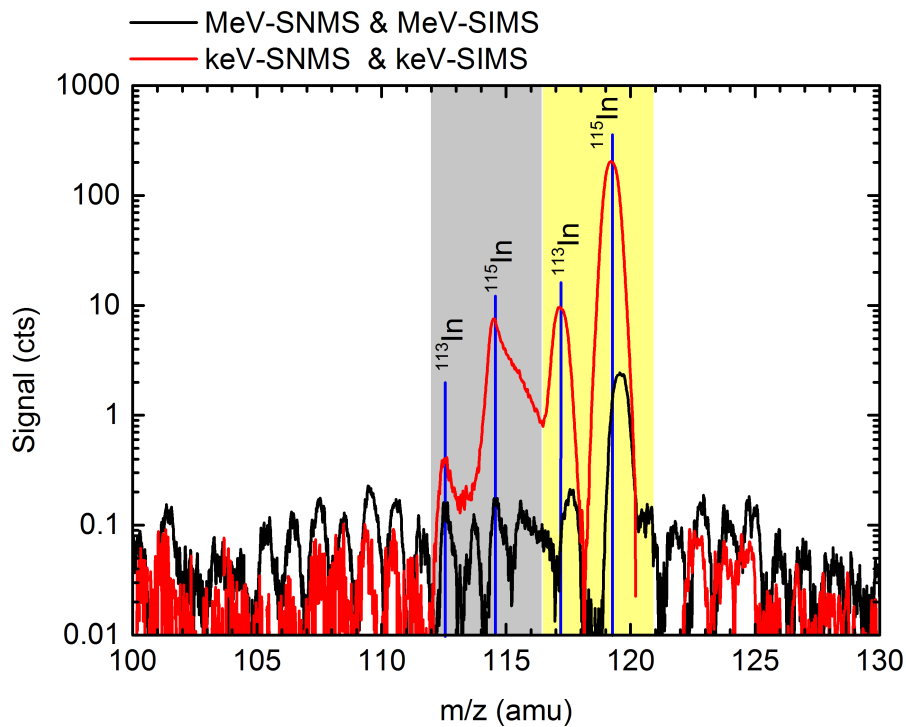
Bei dieser Messreihe wurde der zeitliche Ablauf des Experiments dahingehend verändert, dass der Laserpuls wenige ns nach dem Hochschalten des Extraktionspulses gefeuert wird und innerhalb des keV-Gates von der Edelgas-Ionenquelle ebenfalls ein kontinuierlicher Ionenstrahl erzeugt wurde. Dies hat den Effekt, dass die zerstäubten Ionen bereits im Extraktionsfeld in das Massenspektrometer beschleunigt wurden, die Neutralteilchen, welche sich durch elektrische oder

magnetische Felder nicht ablenken lassen, jedoch noch nicht.

Bei der Verwendung von kurzen Primärionenpulsen, welche vor Beginn der Extraktion enden, führt eine derartige zeitliche Verschiebung dazu, dass sich die Zusammensetzung der Teilchen im Extraktionsvolumen bereits leicht geändert hat, da in herkömmlichen SIMS- und SNMS-Experimenten der Ionenbeschuss bereits vor dem Schalten des Extraktionspulses beendet wird. Dies hat den Effekt, dass insbesondere schnelle Neutralteilchen, welche von der Probenoberfläche zerstäubt wurden, das Ionisationsvolumen des Lasers bereits verlassen haben. In diesem Fall tritt diese Problematik jedoch nicht auf, da durch den permanenten Beschuss der Probenoberfläche kontinuierlich Teilchen nachgeliefert werden, welche das Ionisationsvolumen auffüllen.

Ionen, welche innerhalb des Extraktionspulses durch Zerstäubung direkt an der Probenoberfläche entstehen, können den Detektor jedoch nicht mehr erreichen. Der Grund dafür liegt in den besonderen Einstellungen des Spektrometers für ein SNMS-Experiment mit Lasernachionisation.

Bei einer zeitlichen Verschiebung des Laserpulses relativ zum Extraktionspuls



**Abbildung 5.18:** Ausschnitt aus dem Spektrum einer Indium Probe. In schwarz ist das resultierende Spektrum unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$  Beschuss dargestellt. Das in rot dargestellte Spektrum wurde unter 5 keV- $\text{Ar}^+$  Beschuss aufgenommen. Die einzelnen Massenpeaks treten doppelt auf, da der Laserpuls zur Nachionisation gegen den Extraktionspuls verzögert wurde. Der grau markierte Bereich stellt den Bereich dar, in welchem das Sekundärionensignal sichtbar ist. Gelb hinterlegt ist das Sekundärneutralteilchensignal.

können zwei verschiedene Effekte auftreten:

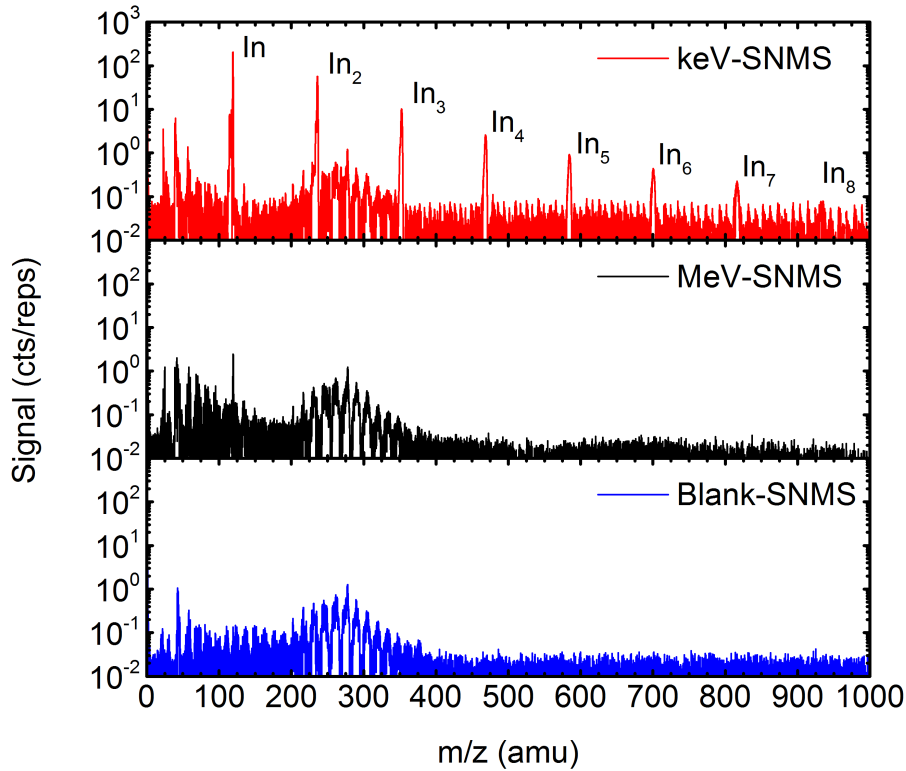
1. Wird der Laserpuls vor dem Extraktionspuls gefeuert, so nimmt das gemessene Signal ab, da ein Teil der Ionen innerhalb der Zeitspanne zwischen dem Laserpuls und dem Anlegen der Extraktionsspannung bereits das sensitive Volumen des Spektrometers wieder verlassen haben. Der zugehörige Massenpeak fällt jedoch mit dem SIMS-Peak zusammen.
2. Wenn der Laserpuls zeitlich nach dem Extraktionspuls gefeuert wird, so führt dies zu einer Verschiebung des SNMS-Peaks hin zu größeren Flugzeiten. Die Ursache für diesen Effekt ist, dass die nachionisierten Neutralteilchen erst ab dem Zeitpunkt ihrer Ionisation innerhalb des Extraktionsfeldes beschleunigt werden können, somit ist für die nachionisierten Teilchen der Zeitpunkt ihrer Erzeugung der Startpunkt der Flugzeitmessung und nicht mehr das Hochschalten des Extraktionsfeldes. Die Signalhöhe des SNMS-Beitrags zum Messsignal ändert sich nicht.

Mit Hilfe dieser Verschiebung des Neutralteilchensignals relativ zum Ionensignal lassen sich sowohl die SIMS-, als auch die SNMS-Spektren innerhalb eines Spektrums aufnehmen und somit Effekte, welche durch eine zeitliche Änderung der Stromstärke innerhalb eines UNILAC-Pulses entstehen, vermeiden.

Der wesentliche Nachteil dieser Methode liegt in der Tatsache begründet, dass sich durch eine derartige Verschiebung die Anzahl der Massenpeaks verdoppelt. Zusätzlich ist aufgrund der  $\sqrt{t}$ -Proportionalität der Massenskala (Kapitel 2.3) der Abstand der Neutralteilchensignale nicht konstant. Dies verkompliziert die resultierenden Spektren und deren Interpretation erheblich und ist daher nur für verhältnismäßig simple Spektren, wie sie für Indium oder auch Bismut aufgrund der geringen Isotopenzahl zu erwarten sind, praktikabel. Neben der erhöhten Komplexität der Spektren besteht auch die Gefahr, dass die verschobenen Neutralteilchensignale eine Überlagerung mit Ionensignalen anderer Massen verursachen und somit zusätzlich Masseninterferenzen entstehen.

In Abbildung (5.18) ist ein Ausschnitt aus dem mit dieser Methode aufgenommenen Massenspektrum für Indium dargestellt. Das in rot dargestellte Spektrum wurde mit Hilfe der Argon-Ionenquelle aufgenommen, das in schwarz dargestellte Spektrum mit Hilfe des Beschleunigers. Der grau hinterlegte Massenbereich stellt den Bereich für die Ionensignale dar, der gelb hinterlegte Bereich den Bereich, welcher die Neutralteilchensignale enthält. Die blau markierten Peaks sind die zu den beiden Isotopen des Indiums ( $^{113}\text{In}$  und  $^{115}\text{In}$ ) korrespondierenden Massenpeaks, sowohl für die zerstäubten Ionen, als auch für die zerstäubten Neutralteilchen. Auffällig in diesen Spektren ist die unterschiedliche Form der Massenpeaks, für die es zwei mögliche Ursachen gibt. Zum einen kann ein solcher Unterschied der Peakform aufgrund einer unvollständigen Ausleuchtung des sensitiven Volumens des Spektrometers durch den Nachionisationslaser entstehen, zum anderen kann dieser Unterschied in der Messmethode am Beschleuniger begründet sein.

MeV-keV-Blank.PNG



**Abbildung 5.19:** Indium Spektren mit Laser-Nachionisation. Im oberen Drittel ist das mit Hilfe der 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Quelle aufgenommene Spektrum dargestellt, in der Mitte das mit Hilfe des Beschleunigers unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss akquirierte Spektrum und im unteren Drittel ein Spektrum ohne Ionenbeschuss, jedoch mit gefeuertem Nachionisationslaser, dargestellt. Eine Besonderheit in diesen drei Spektren ist die Restgasgruppe im Bereich von Masse 200 amu bis etwa 400 amu.

Da auch während der Extraktion kontinuierlich Teilchen von der Probenoberfläche zerstäubt werden, kann sich an die Massenpeaks ein zusätzlicher Untergrund anschließen, wie er bereits zuvor deutlicher ausgeprägt im NaCl-Spektrum in Abbildung (5.5) zu sehen ist. Im Gegensatz zu dem in Abbildung (5.5) dargestellten Spektrum wurde für diese Messung das Spektrometer nicht derart eingestellt, dass es Ionen, welche direkt von der Oberfläche zerstäubt wurden, akzeptiert. Dies bedeutet, dass die Ionen, welche die abfallende Peak-Flanke verbreitern, aus der Fragmentierung größerer Cluster innerhalb der Extraktionsstrecke, oder aus an den Gittern des Spektrometers reflektierten Ionen stammen müssen.

Weiterhin ist in diesem Ausschnitt auffällig, dass das Isotopen-Verhältnis von Indium, 4,3% <sup>113</sup>In und 95,7% <sup>115</sup>In, sowohl für die MeV- und keV-SNMS-Peaks als auch die keV-SIMS-Peaks gut erfüllt ist (Tab.(5.2)). Das Isotopen-Verhältnis im

		Isotop (cts/reps)		Isotopenverhältnis	
		$^{113}\text{In}$	$^{115}\text{In}$	$^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$	$^{113}\text{In}/^{115}\text{In}$ (theo.)
keV	SIMS	0,41	7,55	5,5%	4,5%
	SNMS	9,52	203,84	4,8%	
MeV	SIMS	0,16	0,16	96,7%	
	SNMS	0,21	2,44	8,7%	

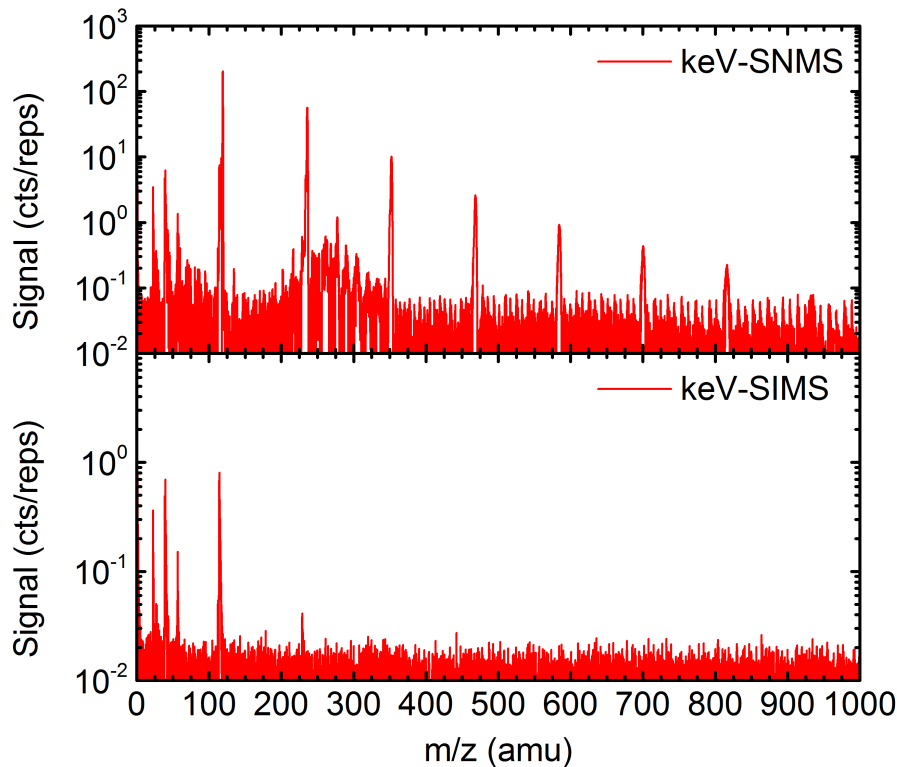
**Tabelle 5.2:** Peakhöhen-Verteilung der einzelnen Indium-Isotope unter SIMS- und SNMS-Bedingungen unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>- und 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss.

MeV-SIMS weicht jedoch erheblich von dem zu erwartenden Verhältnis ab. Hier erscheinen die Massenpeaks für die beiden Isotope des Indiums nahezu gleich groß. Die wahrscheinlichste Ursache für eine derartige Abweichung ist eine Masseninterferenz bei der Masse des  $^{113}\text{In}$ -Peaks, das heißt, dass eine Verbindung mit nahezu gleicher Masse wie das Isotop des Indiums wird ebenfalls von der Probenoberfläche zerstäubt wird. Da die Massenauflösung<sup>2</sup> des verwendeten Spektrometers nicht ausreicht, um diese beiden Peaks voneinander zu trennen, erscheinen beide Bestandteile der Probe bei derselben Masse als ein Peak. Die hier auftretende Interferenz kann zum Beispiel von einer organischen Verbindung, mit welcher die Probe verunreinigt ist, oder von einem Bestandteil einer niedrigeren Masse, welcher durch die Verschiebung des Lasers zufällig mit dem Indium-Isotop zusammenfällt, als verursacht werden.

Neben den bereits diskutierten Eigenschaften der Indium-Massenspektren weisen die durch SIMS und SNMS hervorgerufenen Massenpeaks leicht unterschiedliche Peakformen auf. Hierbei ist insbesondere auffällig, dass sich die Peakformen für SIMS-Spektren unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuss von den unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss aufgenommenen Spektren unterscheiden. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt kann in der Emission von Indium-Clustern begründet liegen. In den Abbildungen (5.19) und (5.20) sind weitere Ausschnitte des Indium-Spektrums dargestellt. Betrachtet man zunächst das Spektrum unter 5 keV-Ar<sup>+</sup> Beschuss im oberen Drittel von Abbildung (5.19), sind sofort mehrere periodische Massenpeaks zu erkennen, welche aus dem Spektrum hervorstechen. Diese Peaks repräsentieren Indium-Cluster, die durch den Argon-Beschuss emittiert wurden. In diesem Spektrum sind neben dem atomaren Indium-Signal Cluster bis zu einer Größe von acht Indium-Atomen beobachtbar. In Abbildung (5.20) ist noch einmal dasselbe Spektrum mit und ohne Lasernachionisation dargestellt. In diesen Spektren ist deutlich zu sehen, dass die Indium-Cluster ausschließlich mit Hilfe der Nachionisation nachweisbar sind, lediglich ein Cluster bestehend aus zwei Indium-Atomen kann ohne Nachionisation identifiziert werden.

<sup>2</sup>Die Massenauflösung  $\mu$  eines Massenspektrometers ist definiert als die Position des Massenpeaks im Spektrum  $m$  dividiert durch dessen Halbwertsbreite  $\Delta m$ .  $\mu = m/\Delta m$

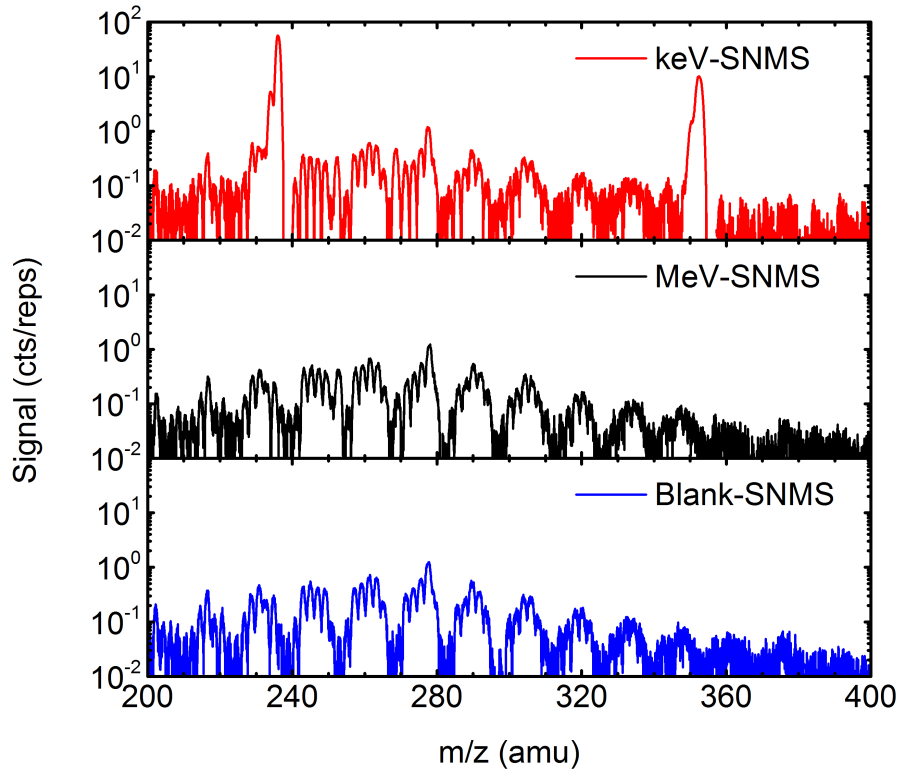




**Abbildung 5.20:** Indium-Spektren aufgenommen mit Hilfe der 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Quelle. Das obere Diagramm zeigt ein Indium-Spektrum, das mit Laser-Nachionisation aufgenommen wurde. Das untere Diagramm zeigt ein reines SIMS-Spektrum ohne Nachionisation.

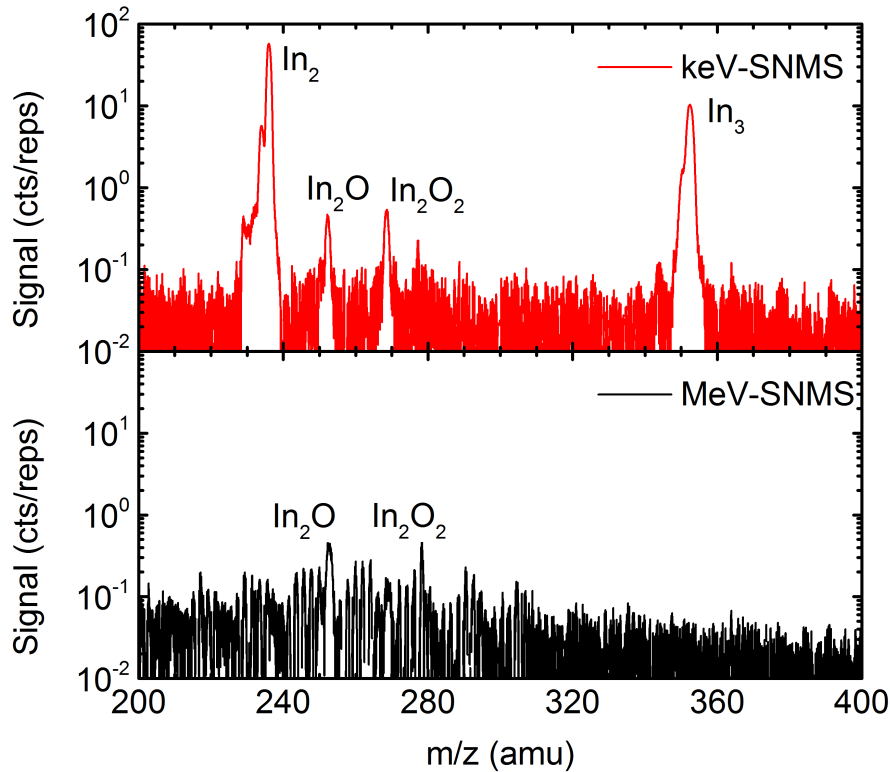
Befinden sich die von der Probenoberfläche emittierten Cluster nun in einem angeregten Schwingungszustand, kann es bei Clustern, welche aus mehr als 3 Indium-Atomen bestehen, zur Fragmentierung innerhalb der Extraktionsstrecke kommen. Cluster mit nur zwei Indium-Atomen, welche genügend Anregungsenergie besitzen, um die Dissoziationsbarriere zu überwinden, fragmentieren innerhalb des ersten Schwingungszyklus. Fragmentiert nun ein Indium-Cluster, so können seine Fragmente ihrerseits wieder ionisiert sein und vom Spektrometer auf den Detektor beschleunigt werden. Da der Gesamtimpuls erhalten bleibt und sich die Fragmente im wesentlichen mit derselben Geschwindigkeit wie der ursprüngliche Cluster weiterbewegen, weisen sie aufgrund der nun reduzierten Masse eine zu geringe Geschwindigkeit auf und werden erst nach einer größeren Flugzeit detektiert. Dies führt, bei einer Fragmentierung während der Extraktion, zu einer Verbreiterung der fallenden Peak-Flanke, wie sie für die Indium-Isotope unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuss zu beobachten ist.

Neben den oben diskutierten Eigenschaften der Spektren weisen alle drei Spektren in Abbildung (5.19) ausgeprägte Peak-Gruppen im Bereich von 200 amu bis



**Abbildung 5.21:** Ausschnitt aus dem in Abbildung (5.19) gezeigten Indium-Spektrum im Bereich der  $\text{In}_2$ - und  $\text{In}_3$ -Cluster mit ausgeprägten Restgassignalen. Das obere Spektrum zeigt das mit der 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Quelle aufgenommene Spektrum. Das mittlere Diagramm zeigt das unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss aufgenommene Spektrum und im unteren Diagramm ist das reine Restgasspektrum ohne Ionenbeschuss abgebildet.

etwa 400 amu auf. Da diese Peak-Gruppen nicht nur in den mit der Ar-Quelle und dem Beschleunigerstrahl aufgenommenen Spektren erscheinen, sondern auch im Blank-SNMS-Spektrum, in dem kein Ionenstrahl auf die Probe gerichtet ist und nur der Laserpuls gefeuert wird, sind diese Gruppen vielmehr ein Beitrag aus dem Restgas in der Vakuumkammer. Solche Verunreinigungen können sowohl aus zuvor in der Kammer untersuchten Proben, als auch aus Desorption an Blenden, welche vom Beschleunigerstrahl getroffen werden, oder durch desorbierte Verunreinigungen der Probe hervorgerufen werden. Solche ausgeprägten Restgassignale stellen in Laser-SNMS-Experimenten ein erhebliches Problem dar, da sie Massenpeaks von zerstäubten Teilchen überlagern und somit verdecken können. Abbildung (5.21) zeigt einen Ausschnitt des in Abbildung (5.19) dargestellten Spektrums, in welchem  $\text{In}_2$ - und  $\text{In}_3$ -Cluster zu erwarten sind. Im oberen Diagramm sind diese auch deutlich zu identifizieren, jedoch sind im mittleren Spektrum mit 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss keinerlei Signale neben den Restgassignalen zu identifizieren. Da das Restgassignal unabhängig vom Beschuss der Probenoberflä-



**Abbildung 5.22:** Unter keV- und MeV/u-Ionenbeschuss aufgenommene Spektren, nachdem das Restgassignal subtrahiert wurde.

che ist, kann mit Hilfe des Blank-SNMS-Spektrums der Beitrag aus dem Restgas subtrahiert werden. Abbildung (5.22) zeigt das Ergebnis, nachdem das Restgasspektrum von den mit der Ar-Quelle und mit dem vom Beschleuniger zur Verfügung gestellten Ionenstrahl aufgenommenen Spektren subtrahiert wurde.

Jetzt sind zusätzliche Massenpeaks erkennbar. Im mit der 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Quelle aufgenommenen Spektrum (Abb. (5.22) oben) wurden zuvor die Massenpeaks für In<sub>2</sub>O und In<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vom Restgasuntergrund überlagert und waren nicht zu identifizieren. Nach der Subtraktion des Blank-Spektrums sind diese Peaks nun ebenfalls im MeV-Spektrum sichtbar zu identifizieren. Dies hebt noch einmal die Bedeutung der gleichzeitigen Aufnahme der Blank-Spektren mit und ohne Lasernachionisation zur anschließenden Eliminierung des Einflusses des Restgassignals und zur Kontrolle der experimentellen Bedingungen hervor. Außerdem kann somit gezeigt werden, dass unter MeV/amu-Beschuss von einer Indiumoberfläche keine Cluster, weder als Ion noch als Neutralteilchen, emittiert werden.

Zur Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Indium unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Ionenbeschuss wird das <sup>113</sup>In-Isotop im MeV-SIMS-Spektrum aufgrund des inkorrekten Isotopenverhältnisses nicht bei der Analyse berücksichtigt. Auch

bei der Messung mit Nachionisation weicht das Isotopenverhältnis vom erwarteten Verhältnis ab. Hier ist der  $^{113}\text{In}$ -Peak ungefähr doppelt so hoch wie erwartet. Ein Beitrag durch Untergrundpeaks zum Messsignal des  $^{115}\text{In}$ -Isotops kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, jedoch können bei der Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten immer nur diejenigen Messsignale berücksichtigt werden, welche keine erkennbare Überhöhung durch zusätzliche Untergrundsignale aufweisen. Die Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit für Indium wurde hier analog zur Bestimmung bei Molybdän durchgeführt.

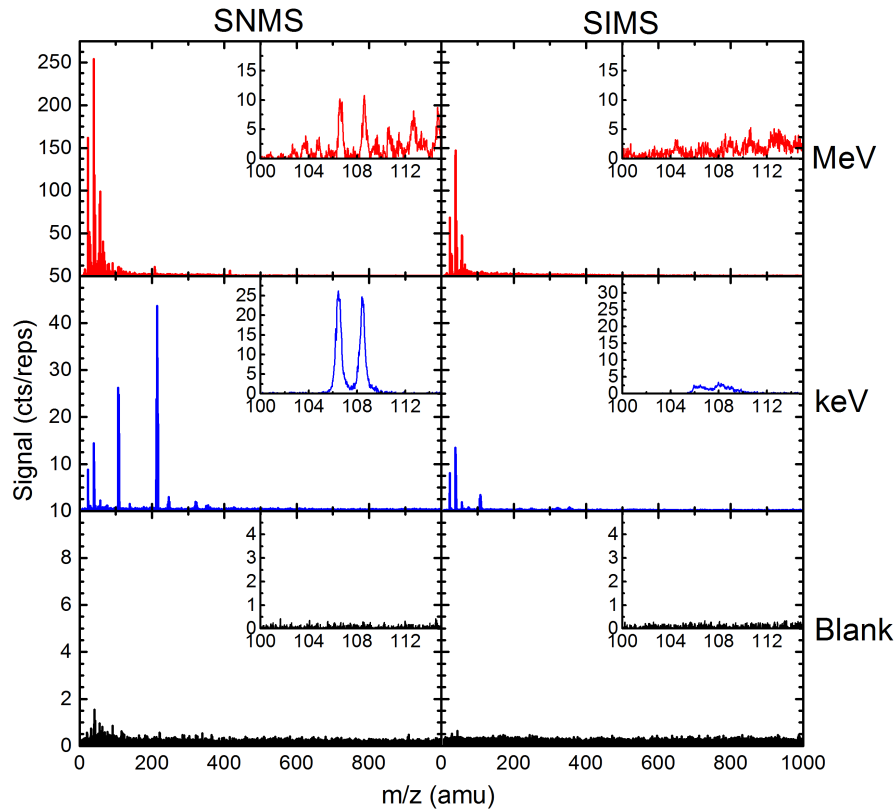
		Isotop (cts/reps)	
		$^{113}\text{In}$	$^{115}\text{In}$
keV	SIMS	0,41	7,55
	SNMS	9,52	203,84
MeV	SIMS	0,16	0,16
	SNMS	0,21	2,44
$\alpha_{\text{MeV}}^+/\alpha_{\text{keV}}^+$		$(140 \pm 20) \%$	

**Tabelle 5.3:** Ionisierungswahrscheinlichkeit von Indium unter  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss. Aufgrund der Abweichung vom Isotopenverhältnis im MeV-SIMS wurde der  $^{113}\text{In}$  Peak bei der Analyse nicht berücksichtigt.

Durch die Verschiebung des SNMS-Signals relativ zum SIMS-Signal ist eine Kenntnis der Pulsstruktur des Beschleunigerpulses nicht nötig, da beide Signale innerhalb eines Spektrums aufgenommen wurden. Somit ergibt sich eine Ionisierungswahrscheinlichkeit atomar zertäubtes Indium  $\alpha_{\text{MeV}}^+$  unter  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss von

$$\alpha_{\text{MeV}}^+ \leq (1,4 \pm 0,2) \times \alpha_{\text{keV}}^+.$$

## 5.3.3 Silber



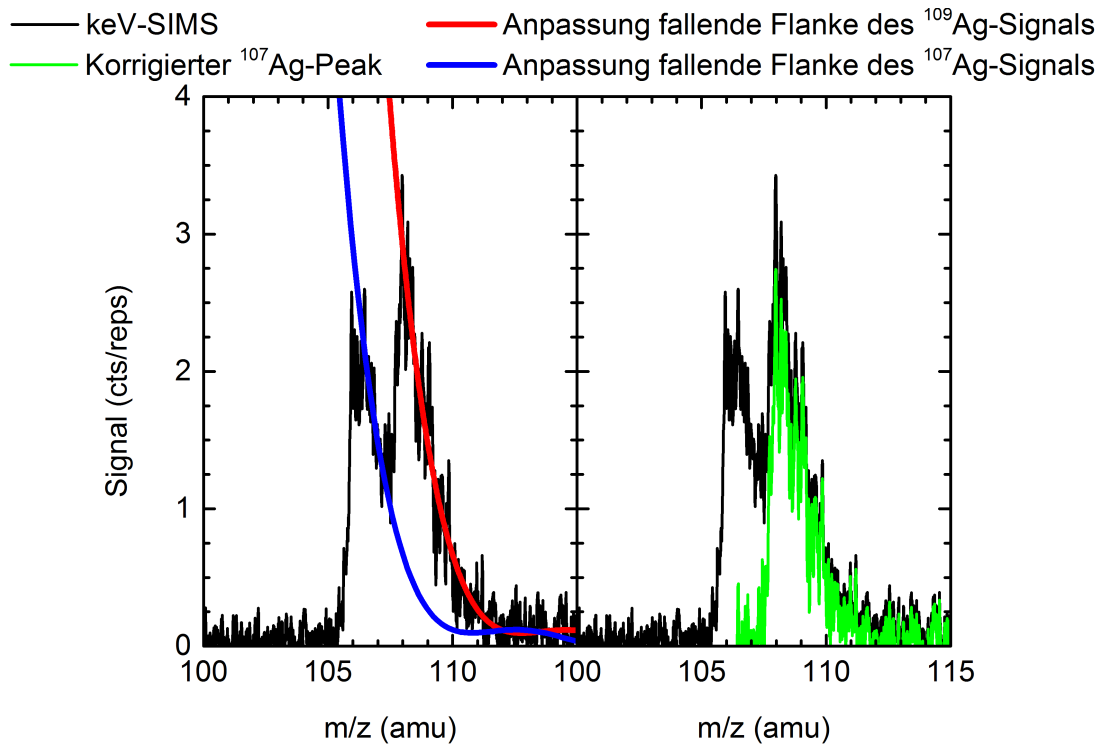
**Abbildung 5.23:** Übersicht über die aufgenommenen Silberspektren. Die linke Hälfte des Diagramms zeigt die aufgenommenen Spektren mit Laser-Nachionisation, die rechte Hälfte die Spektren ohne Nachionisation. Von oben nach unten: 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss, 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Beschuss, ohne Ionen-Beschuss. Die Inlays zeigen den Massenbereich, in welchem die beiden Silber-Isotope  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  erwartet werden.

Neben Molybdän, Indium und Bismut wurden auch polykristalline Silberproben (Reinheit  $\approx 99,9\%$ ) untersucht. Zunächst wurden Messungen mit reinem keV- und MeV-SIMS durchgeführt, im Folgenden auch mit Hilfe der lasergestützten Nachionisation. Bei dem Beschuss der Silberoberfläche mit Hilfe von 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$  konnte nur ein geringer Teil zerstäubter Silberionen nachgewiesen werden (Abb.5.23). Dieser Umstand kann mehrere Ursachen haben:

1. Die von der Probe zerstäubten Silberatome und -cluster verlassen die Oberfläche nahezu alle als Neutralteilchen. Unter Berücksichtigung der hohen Leitfähigkeit des Silbers und der damit am Ort des Projektileinschlags schnell abgebauten elektronischen Anregung liegt diese Vermutung nahe.
2. Die Zerstäubungsaubeute ist für Silber unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss sehr gering.

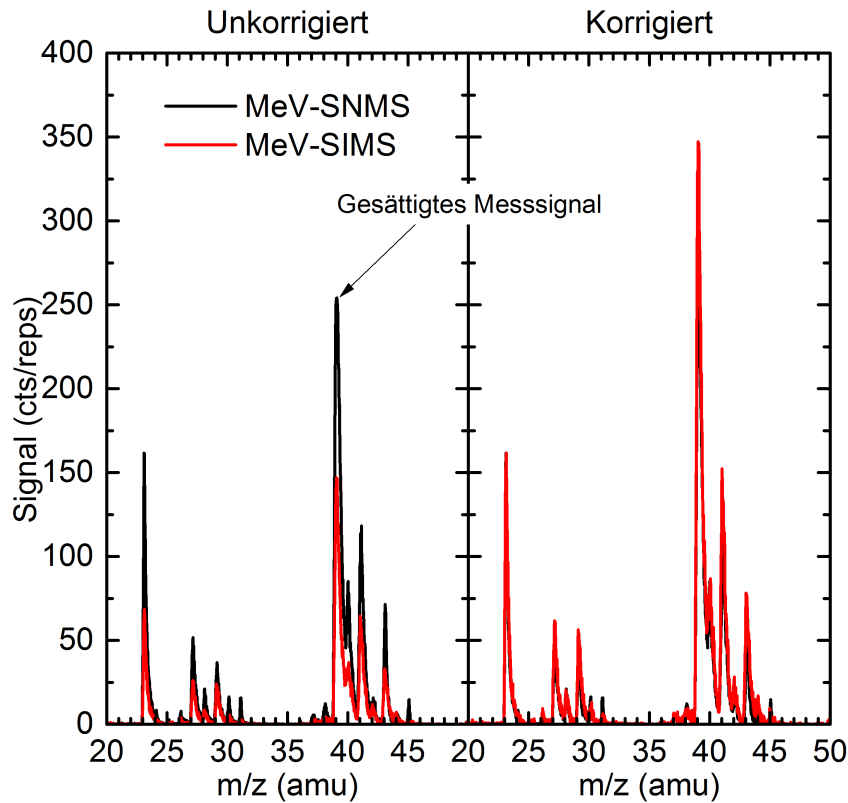
- Die Signale der Silberisotope sind durch Untergrundsignale auf den Massen 107 und 109 amu maskiert.

Bei der Betrachtung von Abbildung (5.23) fällt zunächst im MeV-SNMS-Spektrum das inkorrekte Isotopenverhältnis der beiden Silberisotope  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  auf. Für Silber wird erwartet, dass sich die zerstäubten Teilchen zu ca. 52% auf das  $^{107}\text{Ag}$ -Signal und zu 48% auf das  $^{109}\text{Ag}$ -Signal aufteilen [112]. Beim Beschuss mit SHI ist jedoch im SNMS-Spektrum das Signal des  $^{109}\text{Ag}$ -Isotops höher als erwartet, wobei sich unter 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Beschuss und der Verwendung des Nachionisationslasers das korrekte Isotopenverhältnis einstellt. Eine derartige Überhöhung des Signals für das  $^{109}\text{Ag}$ -Isotop kann durch ein erhöhtes Untergrundsignal bei der Masse 109 amu im Vergleich zur Masse 107 amu hervorgerufen werden.



**Abbildung 5.24:** Korrektur des keV-SIMS-Isotopenverhältnis für zerstäubte Silber-Atome. Zunächst wurde die Flanke des  $^{109}\text{Ag}$ -Signals angepasst (rot) und anschließend diese Anpassung auf das  $^{107}\text{Ag}$ -Isotop übertragen. Rechts ist das korrigierte Signal als grüne Kurve eingezeichnet.

Eine ähnliche Beobachtung lässt sich im keV-SIMS-Spektrum machen. Auch hier ist das Signal für das  $^{109}\text{Ag}$ -Isotop größer als für das  $^{107}\text{Ag}$ -Isotop. An dieser Stelle ist auch eine Überlagerung der beiden Massenpeaks aufgrund der für die SIMS-Spektren schlechtere Massenauflösung möglich. Aus diesem Grund wurde



**Abbildung 5.25:** Die linke Hälfte zeigt das unkorrigierte Messsignal. Sowohl die unter MeV-SIMS- als auch die unter MeV-SNMS-Bedingungen gemessenen Signale weisen dieselbe SIMS-typische Peakform auf. Die rechte Hälfte zeigt denselben Ausschnitt der Spektren, wobei die Signale mit Hilfe des Na-Signals bezüglich des nicht-konstanten Strahlstroms korrigiert wurden. Der Kalium-Peak bei Masse 40 amu zeigt in diesem Fall bereits eine Sättigung der Datenakquise.

zunächst die abfallende Flanke des  $^{109}\text{Ag}$ -Signals nachgebildet und an die abfallende Flanke des  $^{107}\text{Ag}$ -Massenpeaks angepasst (Abb.(5.24), links). Anschließend wurde die an den  $^{107}\text{Ag}$ -Peak angepasste Kurve vom Spektrum subtrahiert, um die Überhöhung des Messsignals des  $^{109}\text{Ag}$ -Signals durch den Ausläufer des  $^{107}\text{Ag}$ -Signals zu beseitigen.

Allerdings kann auch auf diese Weise das Isotopenverhältnis nicht korrekt rekonstruiert werden. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass das Messsignal durch ein erhöhtes Untergrundsignal überlagert wird. Des weiteren kann dieser Effekt aufgrund des geringen Messsignals hervorgerufen werden. Nichtsdestotrotz kann das Signal des  $^{109}\text{Ag}$ -Isotops nicht bei der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha^+$  berücksichtigt werden, da dieser Peak größer ist, als nach dem Isotopenverhältnis erwartet.

Bei einer weiteren Betrachtung von Abbildung (5.23) erscheinen die Signale bei niedrigen Massen, welche die üblichen in einem solchen Experiment gemessenen

Verunreinigungen mit Natrium, Kalium und Kalzium darstellen, im keV-SIMS- und keV-SNMS-Spektrum gleich hoch. Dies ist aufgrund der hohen Ionisierungswahrscheinlichkeit dieser Elemente, welche nahe bei 1 liegt, üblich. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die Höhe der Signale im MeV-SIMS- und MeV-SNMS-Spektrum. Hier erscheint das Messsignal unter SIMS-Bedingungen lediglich halb so groß wie unter SNMS-Bedingungen, was auf eine Ionisierungswahrscheinlichkeit von  $\alpha_{MeV}^+ \approx 0,5$  hindeuten würde. Eine nähere Betrachtung der Massenpeaks für Natrium (Masse 23 amu), Kalium (Masse 39 und 41 amu) und Kalzium (Masse 40 und 43 amu) zeigt, dass diese Peaks die typische asymmetrische Form der SIMS-Peaks, sowohl im MeV-SIMS-, als auch im MeV-SNMS-Spektrum aufweisen (Abb.(5.25, links)). Somit sind sowohl die Peaks im MeV-SIMS- als auch im MeV-SNMS-Spektrum aller Wahrscheinlichkeit nach reine SIMS-Signale. Die unterschiedliche Signalthöhe der Peaks im MeV-SIMS- und MeV-SNMS-Spektrum ist eher auf einen nicht konstanten Strahlstrom innerhalb der einzelnen Beschleunigerpulse zurückzuführen, als auf eine Nachionisation durch den VUV-Laser. Zum Zeitpunkt der Messungen an Silber stand die Methode des „Pulse-Mapping“ noch nicht zur Verfügung, um dies abschließend zu untersuchen. Allerdings waren diese Beobachtungen erste Indizien für die Bedeutsamkeit einer genauen Vermessung der Beschleunigerpulse, welche letzten Endes zur Entwicklung der Methode des „Pulse-Mapping“ geführt haben.

Im Folgenden soll nun das erwartete MeV-SIMS-Signal aus den gemessenen keV-Signalen und dem MeV-SIMS-Signal abgeschätzt werden. Die Messungen an Molybdän und Indium haben gezeigt, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeiten für Metalle unter keV-Ionenbeschuss  $\alpha_{keV}^+$  und MeV/amu-Ionenbeschuss  $\alpha_{MeV}^+$  zwar nicht identisch sind, jedoch zumindest in derselben Größenordnung liegen. Somit wird zur Abschätzung des MeV-SIMS-Signals für die Ionisierungswahrscheinlichkeiten  $\alpha_{keV}^+ \approx \alpha_{MeV}^+$  angenommen.

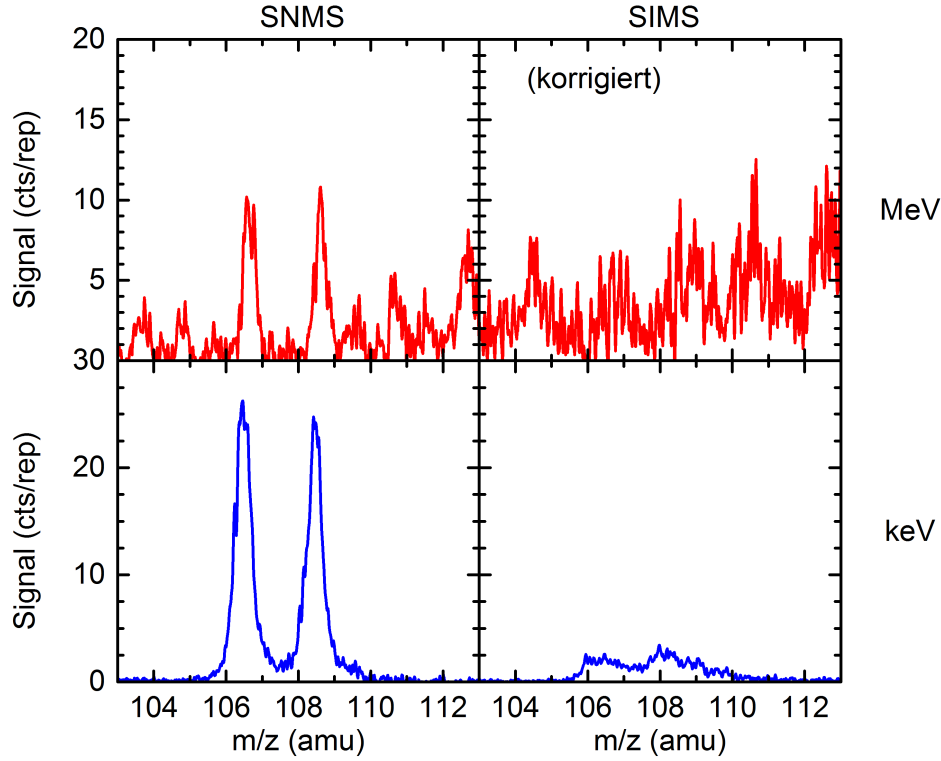
Aus Abbildung (5.26) können die Signalthöhen aus den keV-Spektren und MeV-SNMS abgelesen werden. Die abgelesenen Werte sind in Tabelle (5.4)) wiedergegeben. Durch Auflösen von Gleichung (5.6) nach  $S_{MeV}^{SIMS}$  lässt sich die Signalthöhe des MeV-SIMS-Signals zu  $S_{MeV}^{SIMS} \approx 1$  cts/rep bestimmen. Die Amplitude des Untergrund-Signals beträgt allerdings ca. 7 cts/rep, wodurch das SIMS-Signal nicht vom Untergrund des Spektrums trennbar ist.

	SNMS (cts/rep)	SIMS (cts/rep)
MeV	10	1 <sup>ber.</sup>
keV	26	2,6

**Tabelle 5.4:** Peak-Höhen der Silber-Signale. Das MeV-SIMS-Signal wurde aus den Messwerten berechnet.

Aus diesem Grund lässt sich lediglich eine obere Grenze für die Ionisierungswahrscheinlichkeit der unter SHI-Beschuss zerstäubten Teilchen angeben. Als obe-





**Abbildung 5.26:** Ausschnitt aus den Silberspektren unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuss und unter 4, MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss. Das MeV-SIMS-Signal wurde bezüglich der Variation des Strahlstroms wie zuvor beschrieben korrigiert.

re Grenze für das gemessene Signal kann die Höhe des Signals, welches bezüglich des nicht konstanten Strahlstroms korrigiert wurde, angenommen werden, welche etwa 7 cts/rep beträgt. Somit ergibt sich für die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha_{\text{MeV}}^+$  unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss zu

$$\alpha_{\text{MeV}}^+ \leq 7 \times \alpha_{\text{keV}}^+. \quad (5.7)$$

Des Weiteren lässt sich aus den unter 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Beschuss aufgenommenen Signalen eine Aussage über die Nachionisationseffizienz  $\alpha_{\text{Ag}_1}^0$  treffen. Auffallend ist hier zunächst, dass die bei weitem das keV-Spektrum dominierende Peakgruppe zum Ag<sub>2</sub>-Cluster korrespondiert und nicht etwa, wie zunächst zu erwarten wäre, zum atomaren Silber (Abb.(5.23)). Die Ursache hierfür liegt in den für Cluster üblicherweise höheren Photoionisationsquerschnitten begründet. Die Tatsache, dass das Spektrum von der Ag<sub>2</sub>-Gruppe dominiert wird, ist ein Zeichen dafür, dass die Nachionisationseffizienz noch weit von der Sättigung entfernt ist. Aus Messungen von *Staudt et al.* gilt für die Zerstäubungsausbeuten von Ag<sub>1</sub> und Ag<sub>2</sub>  $Y_{\text{Ag}_2} \lesssim (1/10) Y_{\text{Ag}}$ . Für die Messsignale der beiden Peak-Gruppen gilt

$S(\text{Ag}_2) \approx 1,5 \cdot S(\text{Ag})$  [60]. Somit ergibt sich mit Gleichung (2.40)

$$\frac{\alpha_{\text{Ag}_2}^0 Y_{\text{Ag}_2}}{\alpha_{\text{Ag}}^0 Y_{\text{Ag}}} \approx 1,5. \quad (5.8)$$

Unter der Annahme, dass das Signal des  $\text{Ag}_2$ -Clusters bereits vollständig gesättigt ist ( $\alpha_{\text{Ag}_2}^0 = 1$ ), ergibt sich somit eine Nachionisationseffizienz für das atomare Silber von

$$\alpha_{\text{Ag}}^0 \lesssim 6\%. \quad (5.9)$$

Falls die Nachionisationseffizienz des  $\text{Ag}_2$ -Clusters sich noch nicht in Sättigung befindet, so ist dieser Wert noch geringer.

Ein Vergleich der Signale, welche unter 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Beschuss und unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss aufgenommen wurden, lässt Aussagen über die relativen Zerstäubungsausbeuten zu.

Typische Ströme, welche die Argonquelle bei einem Betriebsdruck von  $10^{-5}$  mbar, wie er bei allen Messungen verwendet wurde, liefert, betragen einige 100 nA. Aus diesem Grund wird der Primärionenstrom der Argonquelle mit  $I_P^{\text{keV}} \approx 100$  nA abgeschätzt. Der Fokus der Quelle betrug etwa  $d^{\text{keV}} \approx 4$  mm. Für den Primärionenpuls, welcher vom Beschleuniger erzeugt wird, wurde ein Primärionenstrom von  $\bar{I}_P^{\text{MeV}} \approx 1$  nA, bei einem Ladungszustand von  $q^{\text{MeV}} = 26+$  im Faraday-Cup gemessen. Der Durchmesser des Ionenstrahls auf der Probe betrug  $d^{\text{MeV}} \approx 8$  mm. Mit Hilfe eines Faraday-Cups wird der mittlere, vom Beschleuniger erzeugte Primärionenstrom

$$\bar{I}_P^{\text{MeV}} = \frac{1}{T} \int_0^T I_P^{\text{MeV}}(t) dt \quad (5.10)$$

gemessen, wobei  $I_P^{\text{MeV}}(t)$  den momentanen Strom und  $T$  die Messdauer bezeichnen. Pro einfallendem Ion werden  $q = 26$  Elementarladungen in den Faraday-Cup eingebracht. Somit lässt sich der mittlere Teilchenstrom  $\bar{N}_{\text{MeV}}$ , welcher vom Beschleuniger erzeugt wird, gemäß

$$\bar{N}^{\text{MeV}} = \frac{\bar{I}_P^{\text{MeV}}}{q \cdot e} \quad (5.11)$$

berechnen, wobei  $e$  die Elementarladung bezeichnet. Aus dieser Größe lässt sich nun die mittlere Teilchenstromdichte  $\bar{n}^{\text{MeV}}$  nach

$$\bar{n}^{\text{MeV}} = \frac{\bar{N}^{\text{MeV}}}{A^{\text{MeV}}} = \frac{\bar{I}_P^{\text{MeV}}}{A^{\text{MeV}} \cdot q \cdot e}, \quad (5.12)$$

mit der vom Beschleuniger ausgeleuchteten Fläche  $A^{\text{MeV}}$ , berechnen.

Für einen Vergleich der Messsignale ist allerdings nicht die mittlere Teilchenstromdichte von Bedeutung, sondern der Strom innerhalb eines Beschleunigerpulses. Aus diesem Grund muss die mittlere Teilchenstromdichte durch den Duty-

Cycle  $D$ , welcher das Verhältnis zwischen Beschussdauer und Pausezeit darstellt, dividiert werden. Der Duty-Cycle ist definiert als

$$D := f_{\text{Rep}}^{\text{UNILAC}} \cdot T_{\text{Puls}}^{\text{UNILAC}}, \quad (5.13)$$

wobei  $f_{\text{Rep}}^{\text{UNILAC}}$  die Wiederholrate des Beschleunigers und  $T_{\text{Puls}}^{\text{UNILAC}}$  dessen Pulslänge bezeichnen. Somit ergibt sich für die Teilchenstromdichte  $n^{\text{MeV}}$  innerhalb eines Beschleunigerpulses

$$n^{\text{MeV}} = \frac{\bar{I}_P^{\text{MeV}}}{f_{\text{Rep}}^{\text{UNILAC}} T_{\text{Puls}}^{\text{UNILAC}} A^{\text{MeV}} \cdot q \cdot e} \quad (5.14)$$

$$= 2,4 \cdot 10^{11} \frac{\text{Ionen}}{\text{s cm}^2} \quad (5.15)$$

bei einer Wiederholrate von  $f_{\text{Rep}} = 2 \text{ Hz}$  und einer Pulslänge von  $T_{\text{Puls}} = 1 \text{ ms}$ . Für die Teilchenstromdichte der Argon-Quelle gilt für den Duty-Cycle der Wert  $D = 1$ , da die Quelle bei der Strommessung nicht gepulst betrieben wird. Somit ergibt sich analog zur Bestimmung der Teilchenstromdichte der Beschleunigerpulse

$$n^{\text{keV}} = \frac{I_P^{\text{keV}}}{A^{\text{keV}} \cdot e} \quad (5.16)$$

$$\approx 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{Ionen}}{\text{s cm}^2}. \quad (5.17)$$

Durch das sensitive Volumen des Spektrometers wird nun die Fläche  $A_{\text{Sens}}$  auf der Oberfläche festgelegt, aus welcher zerstäubte Teilchen zum Messsignal beitragen. Da beide Ionenstrahlen derart eingestellt sind, dass sie eine deutlich größere Fläche, als die durch das sensitive Volumen festgelegte Fläche ausleuchten, ergibt sich mit Gleichung (2.40)

$$\frac{S^{\text{keV}}}{S^{\text{MeV}}} = \frac{n^{\text{keV}} \cdot A_{\text{Sens}} \cdot Y^{\text{keV}} \cdot \alpha_m^0 \eta^0}{n^{\text{MeV}} \cdot A_{\text{Sens}} \cdot Y^{\text{MeV}} \cdot \alpha_m^0 \eta^0}. \quad (5.18)$$

Somit lassen sich die Zerstäubungsausbeuten von atomaren Silber unter  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Beschuss und  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss wie folgt in Beziehung bringen

$$Y_m^{\text{MeV}} = \frac{n^{\text{keV}}}{n^{\text{MeV}}} \cdot \frac{S^{\text{MeV}}}{S^{\text{keV}}} \cdot Y_m^{\text{keV}}. \quad (5.19)$$

Für atomares Silber ergibt sich mit den Messwerten aus Tabelle(5.4) sich somit

$$Y_{\text{Ag}}^{\text{MeV}} \approx 8 \cdot Y_{\text{Ag}}^{\text{keV}}. \quad (5.20)$$

Auffällig in den in Abbildung (5.23) gezeigten Spektren ist in diesem Zusam-

menhang noch das hohe Signal des zerstäubten Natriums und Kaliums im MeV-Spektrum. Hier sind die Signale im MeV-Spektrum erheblich größer als im keV-Spektrum. Diese Signale rühren von Salzeinschlüssen und Salzverunreinigungen der Metallprobe her, welche sehr viel effizienter als das umgebende Metall zerstäubt werden [64]. Insgesamt lässt sich durch diesen Beitrag zur Zerstäubungsausbeute  $Y_{\text{tot}}$  feststellen, dass gilt

$$Y_{\text{tot}}^{\text{MeV}} \gg Y_{\text{tot}}^{\text{keV}}. \quad (5.21)$$

### 5.3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die Messergebnisse für verschiedene Metalle präsentiert. Zunächst wurde die prinzipielle Machbarkeit der Untersuchung von zerstäubten Metall-Ionen und Metall-Neutralteilchen unter Zuhilfenahme der VUV-Lasernachionisation vorgestellt. Die Funktionalität der entwickelten und in Kapitel 5.2 beschriebenen Messmethoden konnte gezeigt werden und somit eine effektive Nutzung des Beschleunigerstrahls sichergestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Überlagerung des Spektrums durch Restgassignale mit Hilfe der aufgenommenen reinen Restgasspektren korrigiert werden kann. Auf diese Weise können von Untergrundsignalen maskierte Signale reproduziert und der Analyse zugänglich gemacht werden.

Für die beiden Metalle Indium und Molybdän konnten, unter Berücksichtigung der Variation des Stromes innerhalb eines Beschleunigerpulses, Ionisierungswahrscheinlichkeiten für den Beschuss mit  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Projektilen relativ zum Beschuss mit  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Ionen bestimmt werden. Bemerkenswert ist, dass die gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss in derselben Größenordnung liegen wie die Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Beschuss. Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand ist die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit von Metallen. Beim Einschlag des Projektils findet die elektronische Anregung auf einer Zeitskala von  $\sim 10^{-16} - 10^{-14} \text{ s}$  statt und erst im Anschluss daran wird die Anregungsenergie über Elektron-Phonon-Kopplung an die Festkörperatome transferiert[64]. Ist nun der Peak der elektronischen Anregung durch die hohe Beweglichkeit der Elektronen in einem Metall bereits abtransportiert worden, entsteht zum Zeitpunkt der Emission für die zerstäubten Teilchen eine ähnliche Situation im elektronischen System an der Oberfläche, wie sie in den Simulationen zum keV-Ionenbeschuss mit Hilfe der MD [29, 30, 76, 77] beobachtet wird.

Am Beispiel von zerstäubten Silberneutralteilchen konnte für dieses Metall die Zerstäubungsausbeute unter  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss relativ zum Beschuss mit  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Ionen abgeschätzt werden. Beim Beschuss von reinen Silberoberflächen mit  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen ist die Zerstäubungsausbeute für atomares Silber etwa eine Größenordnung größer als unter  $5 \text{ keV-Ar}^+$ -Beschuss.

Für Alkali-Metalle unter  $4,8 \text{ MeV/amu-}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionenbeschuss ist eine deutlich größere Zerstäubungsausbeute gefunden worden. Diese Beiträge zum Spektrum der zerstäubten Teilchen stammen aus Salzeinschlüssen und werden praktisch bei jeder metallischen Probe gefunden. Aufgrund der hohen Zerstäubungsausbeute von Salzen werden diese Verunreinigungen effektiv zerstäubt, sodass zusammen mit der Zerstäubungsausbeute der Metalle gilt:  $Y_{tot}^{\text{MeV}} \gg Y_{tot}^{\text{keV}}$ .

Für atomares Silber konnte für die Nachionisationseffizienz durch den verwendeten  $F_2$ -Laser eine obere Grenze von 6% bestimmt werden, so dass alle Messungen weit außerhalb der Sättigung der Nachionisationseffizienz vorgenommen wurden. Somit lässt sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter dem Beschuss mit hochenergetischen Ionen ausschließlich relativ zur Ionisierungswahrscheinlichkeit unter 5 keV- $Ar^+$ -Ionenbeschuss bestimmen und nicht durch die Aufnahme des Sättigungsverhaltens mit steigender Laserleistung, analog zu den Messungen an Indiumkarbid-Clustern in Kapitel 4. Zur Bestimmung von absoluten Werten für die Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter MeV/amu-Beschuss müssen an einem baugleichen Experiment die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter 5 keV- $Ar^+$ -Ionenbeschuss mit einem leistungsfähigeren Laser gemessen werden.

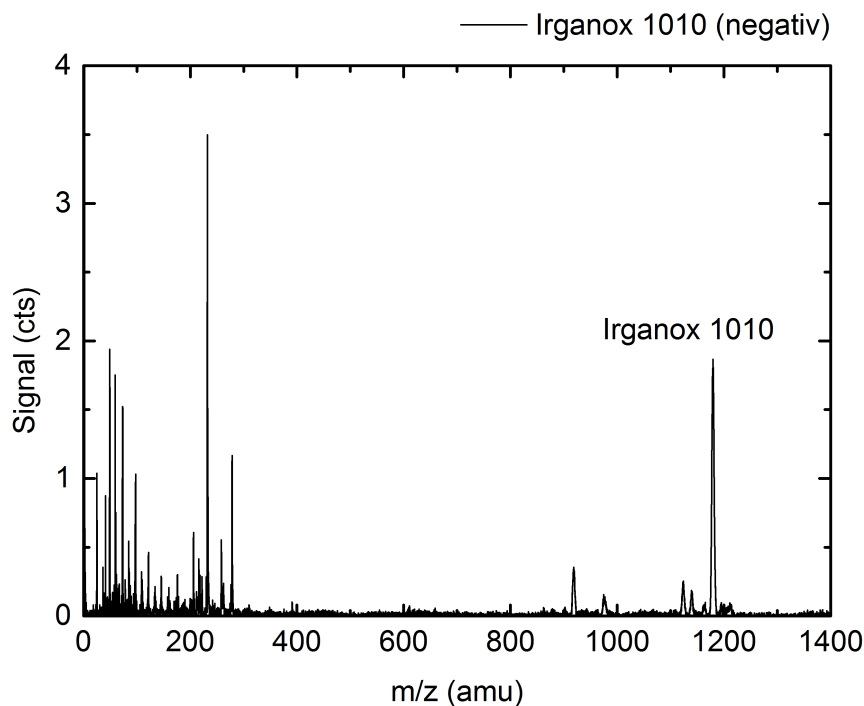
## 5.4 Organische Moleküle

Von besonderem Interesse bei der Analyse von Oberflächen mit Hilfe der Flugzeitmassenspektrometrie sind organische Moleküle. Durch die Entwicklung von Clusterionenquellen wie zum Beispiel  $C_{60}$ -Quellen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, ist es möglich geworden, organische Moleküle als Ganzes aus der Oberfläche auszulösen und in die Gasphase zu überführen. Durch herkömmliche Quellen, welche lediglich atomare Projektile zur Verfügung stellen, können solche Moleküle bestenfalls statisch, das heißt bei sehr geringer Projektilionendosis nachgewiesen werden. Wird eine Stelle der Oberfläche mit nicht vernachlässigbarer Wahrscheinlichkeit mehrmals getroffen, so werden in der Regel aufgrund von aufgebauten ioneninduzierten Schäden an der Oberfläche nur Fragmente der zu analysierenden Moleküle nachgewiesen. Aus diesem Grund wird nach Möglichkeiten gesucht, den Sputterprozess dahingehend zu beeinflussen, dass mehr intakte Moleküle in die Gasphase überführt werden.

Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, ist der Übergang von der rein stoßbestimmten Zerstäubung zur Phasenexplosion, bei der das Material schlagartig überhitzt wird und anschließend explosionsartig emittiert wird. Beim Beschuss der Oberfläche mit Ionen mit kinetischen Energien im keV-Bereich kann dies durch die Verwendung von Clustern als Projektil realisiert werden (Kapitel 2.1.1) [49, 50, 113]. Eine weitere Möglichkeit, derartige Beschussbedingungen zu erzeugen, stellt der Übergang zum „Electronic Sputtering“ mit SHI dar. Dieses Prinzip wurde bereits für verschiedene Moleküle und Polymere für zerstäubte Ionen vorgeführt [20–22, 114, 115]. So zeigten unter anderem *Fuji et al.* [22] die Möglichkeit der Analyse intakter Lipide mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie bei der Verwendung von Primärionen mit kinetischen Energien von einigen MeV. In dieser Studie wurden Lipide mit Hilfe von  $6\text{ MeV Cu}^{4+}$ -Ionen untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass intakte DPPC- und DSPC-Moleküle als  $[M+H]^+$  bei einer Masse von ca. 735 bzw. 839 amu nachgewiesen werden können.

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene organische Moleküle untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse aus diesen Messungen vorgestellt.

### 5.4.1 Irganox

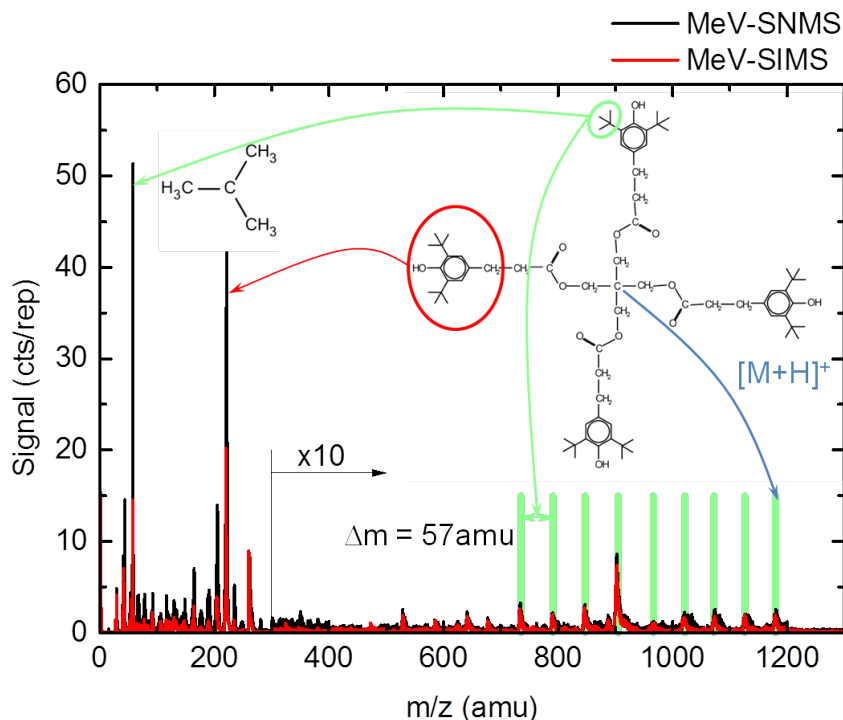


**Abbildung 5.27:** Negatives SIMS-Spektrum einer Irganox 1010 Probe unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss. Bei einer Masse von 1175 amu erscheint das molekulare Ionensignal  $[\text{M}-\text{H}]^-$  des unfragmentierten Irganox 1010-Moleküls.

Antioxidantien sind chemische Verbindungen, welche eingesetzt werden, um eine ungewollte Oxidation von Chemikalien zu verhindern. Eine Gruppe solcher Antioxidantien stellen die Irganox-Moleküle dar. Es wurden Messungen an verschiedenen Molekülen dieser Gruppe zunächst mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie und im weiteren Verlauf der Messungen auch mit Hilfe der lasergetriebenen Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie durchgeführt. Diese Moleküle wurden bereits im Rahmen verschiedener Studien eingehend mit Hilfe der Flugzeitmassenspektrometrie untersucht [116–118].

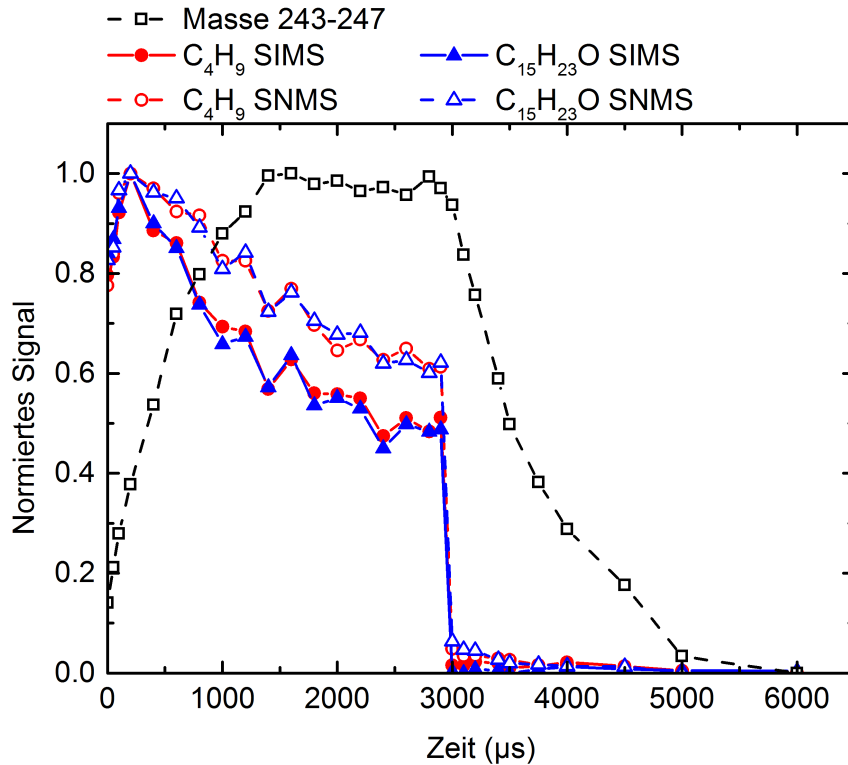
**Irganox 1010** Im negativen Spektrum (Abb.(5.27)) ist ein deutlicher Massenpeak bei der für Irganox 1010 erwarteten Masse zu beobachten. Bei Irganox 1010 handelt es sich um ein organisches Molekül mit der Strukturformel  $\text{C}_{73}\text{H}_{108}\text{O}_{12}$  und einer Masse von 1178 amu. Es besteht aus 4 gleichen Ketten  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_3$ , welche von einem Benzolring mit zwei *tert*-Butylgruppen und einer OH-Gruppe abgeschlossen werden. Abbildung (5.28) zeigt das positive Spektrum einer Irganox 1010-Probe sowohl mit (schwarz) als auch ohne (rot) Lasernachionisation. Le-





**Abbildung 5.28:** Positives Spektrum einer Irganox 1010-Probe unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss. Das Molekülsignal erscheint bei einer Masse von 1178 amu. Zusätzlich zum molekularen Signal  $[\text{M}+\text{H}]^+$  sind charakteristische Fragmente zu beobachten. Zwischen der reinen SIMS-Messung ohne Lasernachionisation und der SNMS-Messung mit Nachionisation sind lediglich für Fragmente im niedrigen Massenbereich Unterschiede zwischen den Spektren zu beobachten. Ab Masse 300+amu wurde das Signal mit einem Faktor 10 multipliziert.

diglich für die Fragmente des Moleküls im Bereich kleiner Massen konnte ein Einfluss durch den Nachionisationslaser beobachtet werden. Im positiven Spektrum ist nur ein kleiner Massenpeak, welcher das Signal des Molekülions repräsentiert, zu beobachten. Der Hauptpeak des Molekülsignals ist im negativen Spektrum Abb.(5.27) sichtbar, da primär negative geladene Molekülionen die Oberfläche verlassen. In Abb.(5.28) ist ab einer Masse von 300 amu das Messsignal um einen Faktor von 10 vergrößert, um die im Verhältnis zu den Peaks im niedrigen Massenbereich (unter 300 amu) kleinen Massenpeaks sichtbar zu machen. Auffällig in diesem Spektrum sind die äquidistanten Massenpeaks zwischen der Masse 700 amu und 1200 amu. Diese Peaks sind jeweils durch  $\Delta m = 57$  amu voneinander getrennt, was einer *tert*-Butylgruppe ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) entspricht. Diese Gruppen gehen aufgrund der ionenbeschussinduzierten Fragmentierung verloren und können als deutlicher Peak im Massenspektrum bei der Masse 57 amu nachgewiesen werden. Ein weiterer deutlich erkennbarer Massenpeak im Spektrum erscheint bei einer Masse von 219 amu und repräsentiert die in Abb.(5.28) rot umrandete Gruppe  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}$ , welche wiederum ein Fragment des Irganox 1010 Moleküls darstellt.



**Abbildung 5.29:** Emissionsverhalten verschiedener Fragmente des Irganox 1010-Moleküls. Die roten Kurven zeigen das Emissionsverhalten der Ionen (durchgezogen und ausgefüllt) und Neutralteilchen (gestrichelt und offen) des  $C_4H_9$ -Fragments. Analog dazu zeigen die blauen Kurven das Emissionsverhalten für das  $C_{15}H_{23}O$ -Fragments. Die in schwarz dargestellten Messwerte repräsentieren das Emissionsverhalten einer Neutralteilchen-Gruppe mit den Massen 243 amu, 245 amu und 247 amu, welche nicht genauer bestimmt werden konnte.

Neben der Zuordnung der Fragment-Ionen und dem Nachweis des intakten Molekül-Signals, insbesondere im negativen Spektrum, wurde an Irganox das Emissionsverhalten unter MeV-SIMS- und MeV-SNMS-Bedingungen vermessen. Bei der zu diesem Zweck durchgeführten Messung wurde der Laserpuls, analog zu den Messungen an Indium in Abschnitt 5.3.2, gegenüber dem Extraktionspuls verzögert. Es wurde zunächst ein Spektrum ohne Verzögerung und anschließend ein Spektrum mit verzögertem Laserpuls aufgenommen, um den SIMS- und SNMS-Anteil in den Spektren eindeutig identifizieren zu können. Zusätzlich zu den identifizierbaren Fragment-Signalen kann eine Peak-Gruppe bei den Massen 243, 245 und 247 amu beobachtet werden, welche allerdings keiner Verbindung zugeordnet werden konnte. Allerdings ist diese Gruppe aufgrund des zeitlichen Signalverlaufs von Interesse. Um das Emissionsverhalten sowohl unter MeV-SIMS-, als auch unter MeV-SNMS-Bedingungen messen zu können, wurde der Startzeitpunkt der Messung manuell durch den Beschleunigerpuls verschoben (siehe Kapitel 5.2.3). Abbildung (5.29) zeigt das Emissionsverhalten verschiedener Irganox 1010-Fragmente. Sämtliche in dieser Abbildung dargestellten Messkurven wurden auf ihren

Maximalwert normiert, um eine Vergleichbarkeit zwischen den Messkurven zu erreichen. Die roten Messkurven zeigen die Signale, welche für die  $C_4H_9$ -Gruppen aufgenommen wurden, in blau sind die gemessenen Signale der  $C_{15}H_{23}O$ -Gruppen abgebildet. Die durchgezogenen Messkurven mit den ausgefüllten Datenpunkten zeigen das Emissionsverhalten der von der Oberfläche zerstäubten Ionen. Die gestrichelt dargestellten Messkurven mit den offenen Datenpunkten repräsentieren das Emissionsverhalten der emittierten Neutralteilchen. Diese beiden Moleküle konnten bereits bei reinen SIMS-Messungen, deren Ergebnis in Abbildung (5.28) dargestellt ist, als Fragmente des Irganox-Moleküls identifiziert werden. Abbildung (5.29) enthält noch eine zusätzliche, in schwarz dargestellte, Messkurve. Diese Messkurve steht für die Peak-Gruppe, die bei den Massen 243, 245 und 247 amu im SNMS-Spektrum erscheint. Zu dieser Gruppe konnte kein korrespondierendes SIMS-Signal gefunden werden, sondern lediglich ein reines Neutralteilchen-Signal. Der Signal-Verlauf dieser Peak-Gruppe folgt nicht der Puls-Struktur des Beschleunigers, wie sie aus den SIMS-Signalen der  $C_4H_9$ - und  $C_{15}H_{23}O$ -Fragmente des Irganox 1010 bestimmt werden kann. Vielmehr zeigt die Kurve einen Verlauf, wie man ihn für thermisches Verdampfen von einer Oberfläche erwarten würde, welche durch den Ionenpuls aufgeheizt wird und sich nach Ende des Pulses relativ langsam wieder abkühlt. Die Kurve strebt zunächst gegen einen Sättigungswert, welcher ca. 1,5ms nach Beginn des Beschleunigerpulses erreicht wird. Nach dem Ende des Beschleunigerpulses klingt das Messsignal exponentiell ab. Eine derartige thermische Emission kann durch die eingetragene Ionenenergie in die Probe entstehen.

Pro auftreffendem Ion werden in Form von kinetischer Energie 945,6 MeV in die Probe eingebracht. Diese Energie wird zunächst primär im elektronischen System der Probe deponiert und dissipiert über Elektron-Phonon-Kopplung in das phononische System, wo es unter anderem zu einer Erwärmung der Probe führt. Mit Hilfe des gemessenen Strahlstroms lässt sich die eingebrachte Leistung berechnen. Die durch den Beschleuniger eingebrachte Energie wird vollständig in der Probe bzw. im Silizium-Substrat umgesetzt, da bei diesen Projektilenergien die mittlere Eindringtiefe einige 10  $\mu m$  beträgt [33]. Die verwendete Probe besteht aus einer ca. 70 nm dicken Irganox-Schicht, welche auf eine, knapp 1 mm dicken Silizium-Substrat aufgebracht wurde.

In Gleichung (5.11) wurde der mittlere Teilchenstrom definiert. Das Produkt dieser Größe mit der kinetischen Energie liefert die mittlere eingebrachte Leistung  $\bar{P}$ .

$$\bar{P} = \bar{N}_{UNILAC} \cdot E_{kin} \quad (5.22)$$

Um die Leistung, welche innerhalb eines einzigen Beschleunigerpulses eingebracht wird, zu bestimmen, muss, analog zur Bestimmung der Teilchestromdichte in Kapitel 5.3.3 die mittlere Leistung durch den in Gleichung (5.13) definierten Duty-Cycle  $D$  dividiert werden. Somit ergibt sich die eingebrachte Leistung pro

Beschleunigerpuls  $P_{Puls}$  zu

$$P_{Puls} = \frac{\overline{I_P} \cdot E_{kin}}{f_{Rep} \cdot T_{Puls} \cdot q \cdot e}. \quad (5.23)$$

Bezogen auf die bestrahlte Fläche ergibt sich somit eine in das Substrat eingebrachte Leistung pro Fläche und Puls von

$$p_{Puls} = \frac{\overline{I_P} \cdot E_{kin}}{f_{Rep} \cdot T_{Puls} \cdot q \cdot e \cdot A_{Strahl}}, \quad (5.24)$$

mit der vom Ionenstrahl ausgeleuchteten Fläche  $A_{Strahl}$ . Die Parameter des verwendeten Ionenstrahls sind in Tabelle (5.5) dargestellt.

Mit Hilfe dieser Parameter lässt sich nun die vom Projektil in den Festkörper

Projektil	Ladung $q/e$	Geschwindigkeit $v$ (eV/u)	kin. Energie $E_{kin}$ (eV)
$^{197}\text{Au}$	26+	4,8	945,6
Pulslänge $T_{Puls}$ (ms)	Wiederholrate $f$ (Hz)	Ausgeleuchtete Fläche $A$ (cm <sup>2</sup> )	Mittlerer Primärionenstrom $\overline{I_P}$ (A)
3	10	0,785	$2,95 \cdot 10^{-10}$

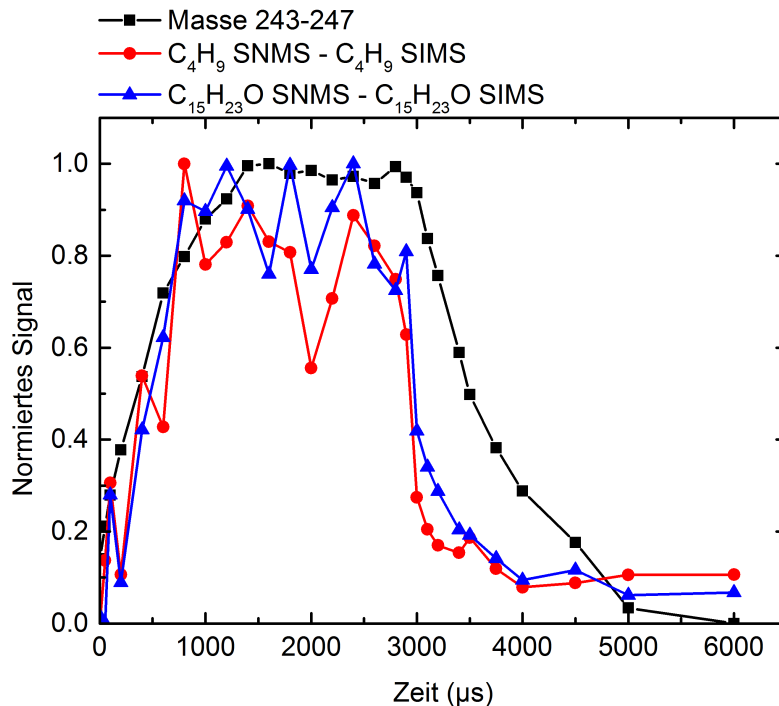
**Tabelle 5.5:** Strahlparameter bei der Bestrahlung von Irganox 1010

eingebrachte Leistung bestimmen. Durch die innerhalb eines Pulses in die ausgeleuchtete Fläche eingebrachte Leistung wird die Probe kurzzeitig lokal aufgeheizt und es kann zur thermischen Emission von Partikeln von der Oberfläche kommen. Die Desorption von Teilchen durch ein vom Beschleunigerstrahl erzeugtes lokales

Mittlere eingebrachte Leistung $\overline{P}$ (mW)	Eingebrachte Leistung pro Puls (mW)	Eingebrachte Leistung pro Puls und Fläche (mW/cm <sup>2</sup> )
10,7	358	447

**Tabelle 5.6:** Vom Beschleuniger in die Probe eingebrachte Leistung.

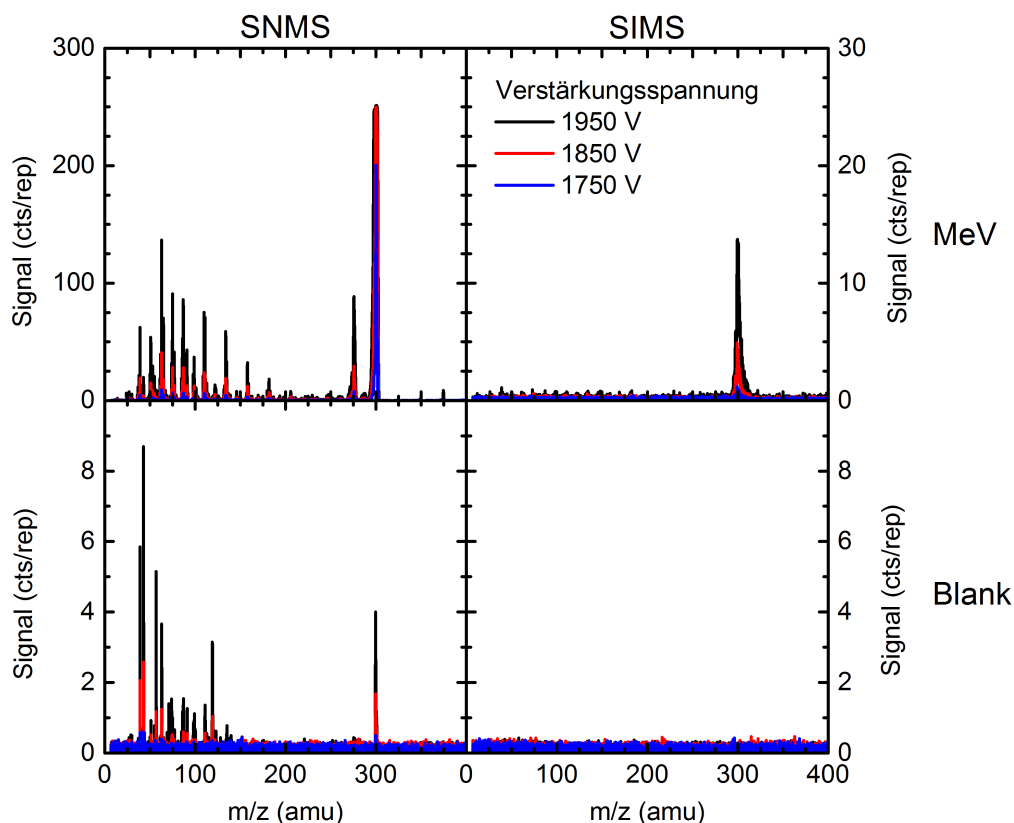
Aufheizen der Probe um den Einschlagpunkt der Ionen herum tritt jedoch nicht nur bei der in Abbildung (5.29) gezeigten Peak-Gruppe um Masse 245 amu auf. Bei einer genaueren Betrachtung findet man einen derartigen Effekt auch für die Fragmente, welche dem Irganox-Molekül eindeutig zugeordnet werden konnten. Das Emissionsverhalten der Neutralteilchen unterscheidet sich nämlich leicht von demjenigen für emittierte Ionen. Nachdem beide, sowohl Ionen als auch Neutralteilchen, 200  $\mu\text{s}$  nach Beginn des Ionenstrahls ihr Emissionsmaximum erreicht



**Abbildung 5.30:** Anteil an thermisch desorbierten Teilchen am Messsignal. Um den Anteil des Messsignals, welcher nicht direkt proportional zum Strahlstrom ist, zu erhalten, wurde die Differenz aus dem normierten Messsignal mit Lasernachionisation (MeV-SNMS) und ohne Nachionisation (MeV-SIMS) gebildet. Somit kann der Anteil am Messsignal, welcher durch ein thermisches Verdampfen hervorgerufen wird, bestimmt werden. Diese Analyse wurde am Beispiel der beiden identifizierten Irganox 1010-Fragmente (rot und blau) vorgenommen. In schwarz ist das Emissionsverhalten der Peak-Gruppe um Masse 245 amu eingezeichnet.

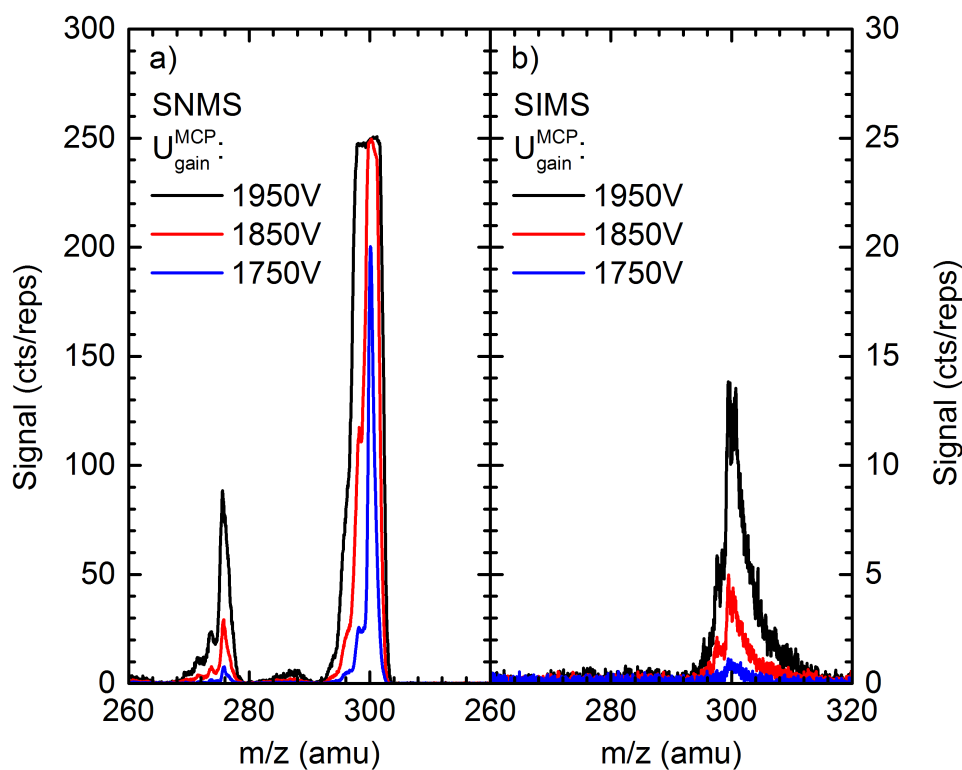
haben, laufen beide Kurven auseinander. Auch nach dem Ende des Beschleunigerpulses sinken die Kurven für emittierte Ionen und Neutralteilchen nicht auf denselben Wert ab. Es liegt also die Vermutung nahe, dass sich die emittierten Teilchen aus zwei Anteilen zusammensetzen. Zum einen wäre da der Anteil an Teilchen, welche durch thermische Desorption die Oberfläche verlassen, zum anderen gibt es einen Anteil, welcher durch Zerstäubung der Oberfläche verursacht wird und direkt proportional zum Strahlstrom ist. Dieser Anteil wird durch die Ionen abgebildet, da thermisch desorbierte Teilchen die Oberfläche nahezu ausschließlich als Neutralteilchen verlassen. Beide Neutralteilchensignale zeigen quasi einen identischen Anstieg im Signal wie die thermisch desorbierten Teilchen. Auch nach dem Ende des Ionenpulses kann ein exponentieller Abfall des Messsignals beobachtet werden. Dieses Beispiel verdeutlicht noch einmal die Wichtigkeit einer genauen Kenntnis des Emissionsverhaltens der untersuchten Proben und unterstreicht die Bedeutung des Pulse-Mapping-Verfahrens für die Messungen an der Beschleunigeranlage.

## 5.4.2 Coronen



**Abbildung 5.31:** Vollständige Übersicht über die für Coronen aufgenommenen Spektren bei verschiedenen Verstärkungsspannungen am MCP-Detektor. Die obere Zeile zeigt die unter 4,8 MeV/amu-Beschuss aufgenommenen Spektren. Die untere Zeile zeigt die Spektren ohne Beschuss. Auffällig ist das noch vorhandene Molekül-Signal im Blank-SNMS-Spektrum, welches von einem Abdampfen der Coronen-Moleküle herrührt.

Das Coronen-Molekül gehört zur Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dieses Molekül findet nicht nur als Beschusstarget, sondern auch als Projektil für die Untersuchung von organischen Proben Verwendung [119]. Aus früheren Studien ist bekannt, dass spike-artige Emissionen von Teilchen aus Oberflächen, welche durch hydrodynamische Modelle beschrieben werden können, zu einer Reduzierung der Fragmentierung des Zerstäubungsprozesses führen [49, 50, 113]. Dies konnte von *Willingham et al.* mit Hilfe der IR-SFI für den Beschuss von Coronen mit 20 keV- $C_{60}^+$  und 20 keV- $Au^+$  ebenfalls gezeigt werden [120]. Durch die verhältnismäßig einfache Struktur des Moleküls ( $C_{22}H_{12}$ ), welches aus sechs Benzol-Ringen besteht, die um einen zentralen Ring angeordnet sind, eignet es sich gut als Probe für eingehende Untersuchungen mit dem Beschleuniger. Um den Einfluss des Übergangs zu einer hydrodynamischen Beschreibung des Emissionsprozesses zu studieren, wurden Untersuchungen unter 20 keV- $Bi_1^+$ -,



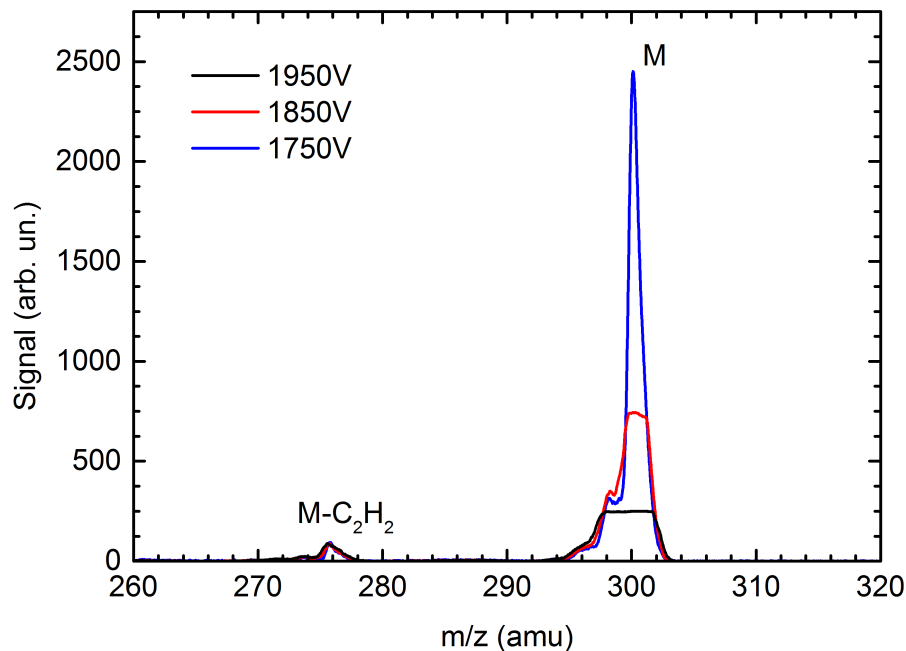
**Abbildung 5.32:** Ausschnitt aus dem positiven Massenspektrum von Coronen unter 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss. In a) ist das SNMS-Spektrum mit nicht gesättigter SPI abgebildet, b) zeigt das zugehörige positive SIMS-Spektrum. Bei Masse 300 amu ist das Signal des unfragmentierten Moleküls deutlich sichtbar, bei Masse 275 amu das Signal des  $[\text{M-C}_2\text{H}]^+$ -Fragments.

$\text{Bi}_3^+$ - und  $\text{C}_{60}^+$ -Beschuss durchgeführt. Die Messungen unter  $\text{C}_{60}$ -Beschuss wurden an der im Abschnitt 3.1 beschriebenen Anlage durchgeführt, die Messungen mit Bi-Projektilen an einem kommerziellen ToF-SIMS 5-Gerät der Firma IonToF. Das ToF-SIMS 5-Gerät besitzt keine Möglichkeit der lasergestützten Nachionisation, zeichnet sich jedoch durch eine sehr gute Massenauflösung aus.

**Messungen an der Beschleuniger-Anlage** Die erste Beobachtung, die bei der Bestrahlung der Coronen-Probe gemacht werden konnte, ist, dass die Probe durch den Beschuss mit 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Projektilen stark zu leuchten beginnt. Eine generelle Beobachtung, die während der Bestrahlungen gemacht werden konnte, ist, dass in der Regel ein großes Messsignal mit starken Leuchterscheinungen einher geht, welche sich auch für das Coronen-Molekül bestätigt. Abbildung (5.31) zeigt den vollständigen Satz an aufgenommenen Spektren für das

Coronen-Molekül. Um während der Messung die Molekül-Schicht nicht durch den Beschuss mit den 5 keV-Ar<sup>+</sup>-Ionen zu zerstören, wurde während dieser Messungen die Oberfläche nicht mit diesen Ionen beschossen. In Abbildung (5.32 a)) und (5.32 b)) ist das Molekül-Signal für verschiedene Verstärkungsspannungen des MCPs mit (SNMS) und ohne (SIMS) Lasernachionisation bei 157 nm dargestellt. Die auffälligste und auch wichtigste Beobachtung in diesem Spektrum ist das sowohl im SIMS- als auch im SNMS-Spektrum deutlich erkennbare Signal des unfragmentierten Moleküls bei der Masse 300 amu.

Um im niedrigen Massenbereich die Signale der Fragmente deutlich erkennen



**Abbildung 5.33:** Molekulares Signal des Coronen-Moleküls bei verschiedenen Verstärkungsspannungen. Um den Einfluss durch die verschiedenen Verstärkungsspannungen zu kompensieren, wurde das Messsignal mit den verschiedenen Verstärkungen gewichtet, wodurch die geringste eingestellte Verstärkungsspannung scheinbar das größte Signal hervorruft. Die Spitzen der Peaks sind aufgrund des Überschreitens der maximalen Eingangsspannung an der Datenerfassung im Messrechner verursacht.

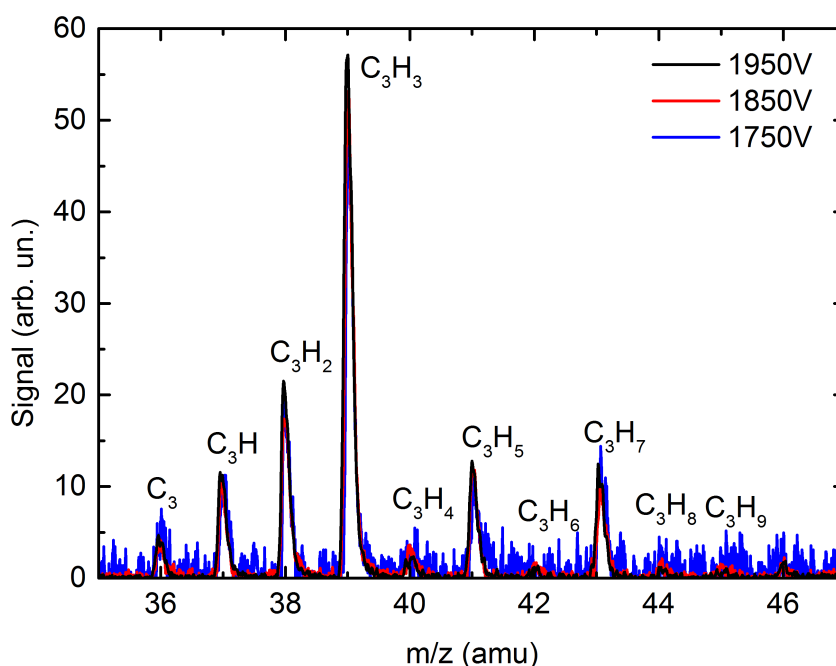
zu können, muss das Messsignal bei hoher Verstärkung des MCPs aufgenommen werden. Dies führt jedoch zu der in den Abbildungen (5.32) und (5.33) erkennbaren Sättigung der Datenerfassung im Messrechner. Die Datenerfassung erfolgt hier mit einem Transient-Digitizer (TD), welcher das Messsignal mit einer Zeitauflösung von 1 ns aufnimmt. Die maximale Spitze-Spitze-Spannung für das Eingangssignal beträgt 500 mV, wobei die Nulllinie dynamisch zwischen -250 und 250mV verschoben werden kann. Dieses Eingangssignal wird von einem 8-Bit



Analog-Digital-Wandler erfasst und digitalisiert. Übersteigt das Eingangssignal den Bereich von (500 mV-Position Baseline), so wird das Signal abgeschnitten und es entstehen die flachen Spitzen der Massenpeaks, welche in den Abbildungen (5.31 - 5.33) beobachtet werden können.

In Abbildung (5.33) ist das Molekül-Signal dargestellt, wobei die verschiedenen Messkurven bezüglich der Verstärkung des MCP-Detektors gewichtet wurden. Durch diese Gewichtung weist die Messung mit der geringsten Verstärkungsspannung scheinbar das größte Messsignal auf. Dieser Effekt wird jedoch nur durch die Tatsache hervorgerufen, dass lediglich bei dieser Messung das maximale Eingangssignal, welches die Datenerfassung im Messrechner akzeptiert, nicht überschritten wurde und somit der Peak nicht abgeschnitten wurde. Betrachtet man jedoch die mit den unterschiedlichen Verstärkungen gewichteten Massenpeaks, so ist zu erkennen, dass sich diese sowohl in Abbildung (5.33), als auch in Abbildung (5.34), abgesehen von der abgeschnittenen Spitze des Molekül-Massenpeaks, nicht voneinander unterscheiden.

Um die Vergleichbarkeit der Spektren, welche mit unterschiedlichen Verstärkun-



**Abbildung 5.34:** Die  $C_3H_m$ -Fragmentgruppe des Coronen-MeV-SNMS-Spektrums. Die bei unterschiedlichen Verstärkungen aufgenommenen Spektren wurden bezüglich der Signalthöhen aufeinander angepasst.

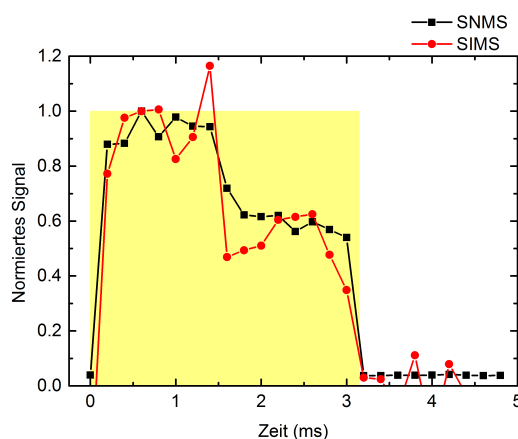
gen aufgenommen wurden, sicherzustellen, wurden diese bezüglich der Signalthöhen korrigiert. Zu diesem Zweck wurden an verschiedenen Stellen im Spektrum im

Bereich zwischen 24 und 276 amu die Signalhöhen bei den verschiedenen Verstärkungen bestimmt und anschließend die Verhältnisse zwischen den Signalhöhen berechnet. Mit Hilfe des so erhaltenen Korrekturfaktors wurden die entsprechenden Spektren angepasst. In Abbildung (5.34) kann man deutlich erkennen, dass die Verstärkungsspannung keinen Einfluss auf die Form der Massenpeaks hat und die korrigierten Spektren deckungsgleich sind, was bedeutet, dass keine Sättigungseffekte am MCP-Detektor auftreten. Für die Spektren mit niedriger Verstärkung ist ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu beobachten, jedoch können nur bei einer niedrigen Verstärkung die dominanten Massenpeaks korrekt dargestellt werden (Abb.(5.32)).

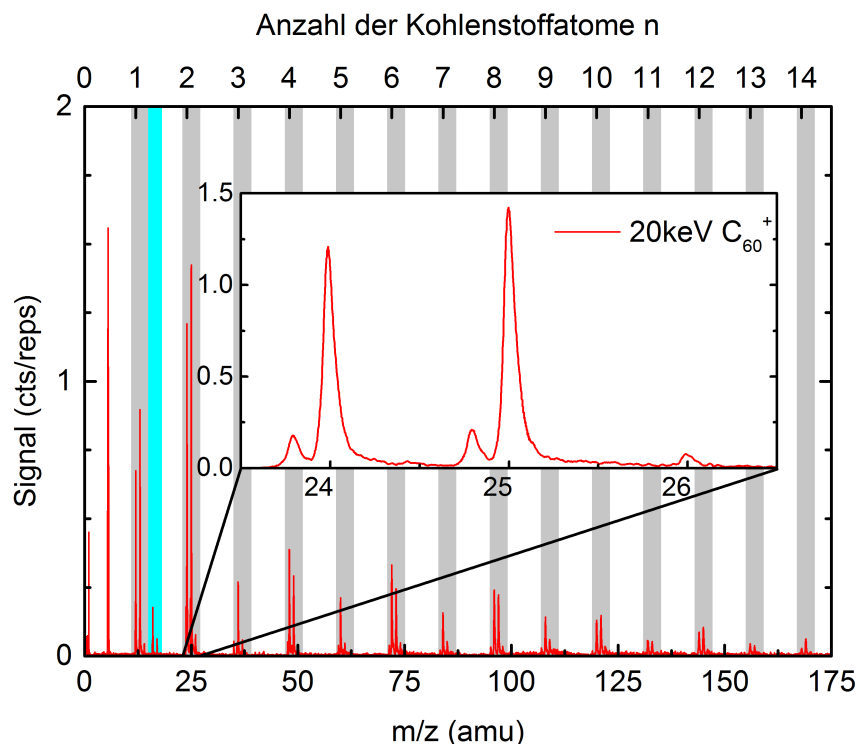
Zusätzlich zu der Korrektur bezüglich der Verstärkung wurde zuvor von jedem Spektrum das korrespondierende Blank-Spektrum subtrahiert, da Coronen im SNMS-Blank-Spektrum einen kleinen Anteil an verdampften Molekülen aufweist. Diese Beobachtung konnte auch an der in 3.1 beschriebenen Anlage gemacht werden und tritt auch auf, wenn der Beschleunigerstrahl, zum Beispiel durch das Einfahren eines Faraday-Cups in den Strahlengang, geblockt wird.

Dennoch zeigt das Emissionsverhalten des Coronen-Moleküls beim Beschuss mit 4,8 MeV/amu<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Ionen sowohl für die Sekundärionen als auch für die Sekundärneutralteilchen das für die Zerstäubung erwartete Emissionsverhalten, welches direkt dem Pulsstrom des Beschleunigers folgt. Dies ist in Abbildung (5.35) an den steilen Flanken zu Beginn und Ende des Beschleunigerpulses zu erkennen. In diesem Fall gibt es, anders als für das Irganox1010-Molekül, keine gravierenden Abweichungen von diesem Verlauf.

Betrachtet man das negative Spektrum des Coronen-Moleküls, so sind typische Kohlenwasserstoff-Gruppen zu beobachten. Diese Gruppen treten oft bei der Analyse von organischen Proben oder Graphit auf. Bei einem Molekül wie dem Coronen, welches aus 7 Benzolringen besteht, wobei die äußeren Ringe Wasserstoffterminiert sind, geben diese Gruppen ein Maß für die Fragmentierung des Moleküls. Je größer der Anteil an kleinen Fragmenten in diesem Fragmentierungs-



**Abbildung 5.35:** Emissionsverhalten von Coronen unter 4,8 MeV/amu<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss. Als gelbes Rechteck ist ein idealer Beschleunigerpuls eingezeichnet.

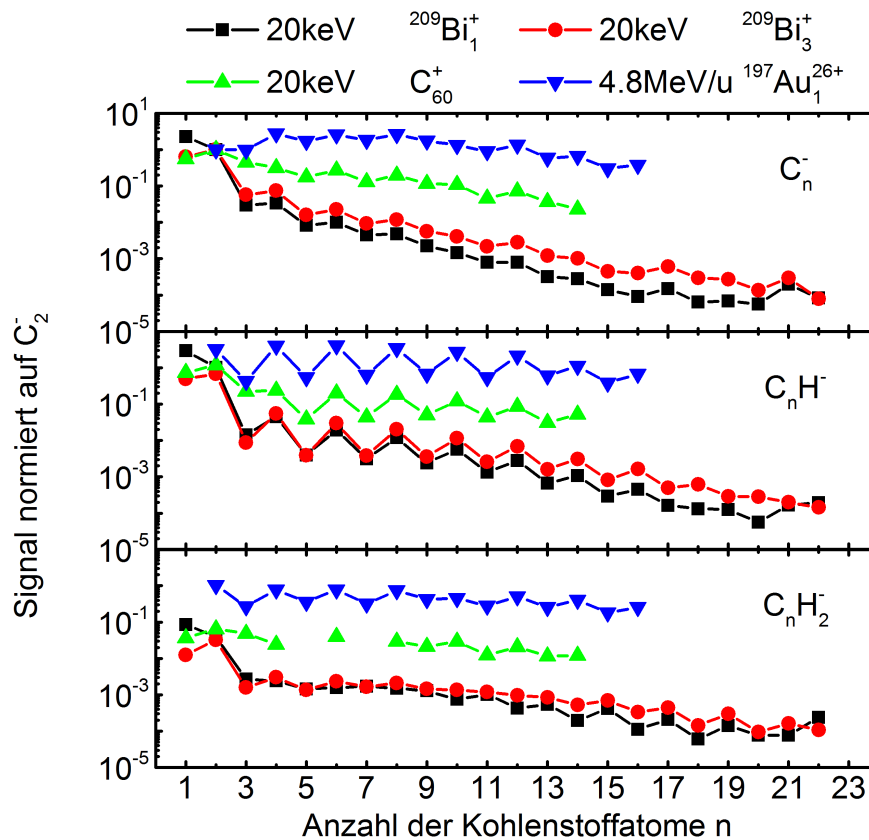


**Abbildung 5.36:** Negatives Fragmentierungsmuster von Coronen unter 20 keV- $C_{60}^+$ -Beschuss. Die grau hinterlegten Bereiche markieren die analysierten  $C_nH_m$ -Gruppen. Blau hinterlegt sind  $O^-$  und  $OH^-$ . Der dominante Peak im Spektrum bei etwa Masse 5 amu ist kein Massenpeak, sondern vielmehr eine Schaltstörung durch das Ausschalten der Extraktionsspannung. Der vergrößerte Bereich zeigt Kohlenwasserstoffpeaks mit einem kleinen Stör-Peak durch ausgelöste Elektronen.

Spektrum ist, desto stärker fragmentiert das Molekül. Abbildung (5.36) zeigt exemplarisch das negative Spektrum von Coronen bis zu einer Masse von 175 amu unter 20 keV- $C_{60}^+$ -Beschuss. Auf der oberen x-Achse dieses Diagramms ist die Anzahl der Kohlenstoff-Atome in den jeweiligen Kohlenwasserstoff-Gruppen aufgetragen, welche im Diagramm grau unterlegt sind. Der blau unterlegte Bereich zeigt die typischerweise in negativen SIMS-Spektren auftretenden  $O^-$ - und  $OH^-$ -Signale. An dieser Stelle wurde exemplarisch ein Spektrum unter  $C_{60}^+$ -Beschuss ausgewählt, da dieses Spektrum eine im vergrößerten Bereich dargestellte Besonderheit aufweist. Die Massenpeaks in diesem Spektrum sind alle von einem kleinen weiteren Peak begleitet, welcher zu kleineren Massen verschoben erscheint. Dieser Peak ist keine Eigenschaft der analysierten Probe, sondern vielmehr ein Messartefakt, welches aus dem experimentellen Aufbau der Anlage resultiert. Das Bio-ToF verfügt, ähnlich wie das MeV-ToF in Darmstadt, über eine Einrichtung zur Nachbeschleunigung der Ionen auf den Detektor. Zu diesem Zweck wird an die Vorderseite des MCP-Detektors bei der Betrachtung von negativen Ionen eine positive Hochspannung, bei der Betrachtung von positiven Ionen eine negative Hochspan-

nung gelegt. Zusätzlich zu dieser Beschleunigungsspannung ist im Abstand von wenigen Millimetern ein Drahtnetz über der Detektoroberseite angebracht, an welches ebenfalls eine Spannung zur Unterdrückung von Ionen unterhalb einer bestimmten kinetischen Energie angelegt werden kann. Ionen, welche auf dieses (bei dieser Messung geerdete) Gitter auftreffen, lösen dort Elektronen aus, welche auf den Detektor beschleunigt werden und dort ebenfalls ein kleines Messsignal auslösen. Dieses Messsignal erscheint aufgrund der geringeren Masse und damit geringeren Flugzeit der Elektronen vom Gitter zum Detektor um eine feste Zeit, welche von der Nachbeschleunigung abhängt, zu kleineren Massen im Spektrum verschoben.

Zusätzlich zu dem in Abbildung (5.36) gezeigten Spektrum wurden Spektren



**Abbildung 5.37:** Häufigkeitsverteilung der nachgewiesenen Kohlenwasserstoff-Fragment-Anionen unter 20 keV-Bi<sub>1</sub><sup>+</sup>-, Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>- und 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss, normiert auf das C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Signal.

von Proben aus derselben Probencharge mit dem MeV-ToF an der GSI unter 4,8 MeV/amu-<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss und an einem ToF-SIMS 5 unter 20 keV-Bi<sub>1</sub><sup>+</sup>- und 20 keV-Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>-Beschuss aufgenommen. Um eine Vergleichbarkeit der Spektren sicherzustellen, wurden die Signale auf den kleinsten Kohlenstoff-Cluster, welcher in allen Spektren zu finden ist, den C<sub>2</sub><sup>-</sup>-Cluster, normiert. Abbildung (5.37)

zeigt die normierte Häufigkeitsverteilung der nachgewiesenen Anionen für die  $C_n^-$ - (Abb. (5.37) oben), die  $C_nH^-$ - (Abb. (5.37) Mitte) und  $C_nH_2^-$ -Signale (Abb. (5.37) unten).

Innerhalb der jeweiligen Messkurven ist eine gerade/ungerade-Alternierung zu beobachten, welche besonders für die  $C_nH^-$ -Moleküle ausgeprägt ist. Solche Alternierungen werden häufig bei der Analyse zerstäubter Cluster beobachtet und sind auch für die  $In_mC_n$ -Cluster beobachtet worden (Abb. (4.10)). Neben dieser Beobachtung ist das Fehlen der Signale für die  $C_nH_m$ -Moleküle mit  $m > 2$  für den Beschuss mit 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Ionen bemerkenswert. Darüber hinaus entstehen durch den Beschuss mit den hochenergetischen Goldionen aus unbekannten Gründen, keine Fragmente mit  $n = 1$ .

Ein Vergleich der Messkurven für die vier verschiedenen Beschussbedingungen zeigt darüber hinaus einen deutlich erhöhten Anteil größerer Fragmente mit steigender Clustergröße. Die kleinsten Fragmente werden durch den Beschuss mit atomaren Bismut erzeugt, was eine starke Fragmentierung des Coronen-Moleküls anzeigt. Die größten Fragmente können dagegen für den Beschuss mit hochenergetischen Goldionen nachgewiesen werden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Art des Emissionsprozesses zurückzuführen. Der Wechsel von  $\text{Bi}_1^+$  auf  $\text{Bi}_3^+$  entspricht einem Übergang zwischen dem stoßbestimmten „linear-cascade“-Regime zum „Collisional-Spike“ [35]. Für  $C_{60}^+$  nimmt der Emissionsprozess den Charakter einer Phasenexplosion an, welche mit denselben hydrodynamischen Modellen beschreibbar ist, wie der Zerstäubungsprozess beim „Electronic Sputtering“ [48, 51, 71], bei dem eine verminderte Fragmentierung der zerstäubten Teilchen vorhergesagt wird [50]. Beim Beschuss mit hochenergetischen Ionen wird die kinetische Energie, welche das Projektil in den Festkörper einträgt, an das elektronische System des Festkörpers abgegeben. Direkte Stöße mit den Festkörperatomen, wie sie beim Beschuss mit keV-Ionen auftreten, finden hier zunächst nicht statt und sind erst in einer Tiefe von einigen  $\mu\text{m}$  von Relevanz, wenn das Projektil genügend kinetische Energie verloren hat, um seine Energie über das Nuclear Stopping direkt an die Festkörperatome zu übertragen. Eine Fragmentierung der Coronen-Moleküle durch direkte Stöße wird somit vermindert und intakte Moleküle können aus der Festkörperoberfläche ins Vakuum emittiert werden. Diese verminderte Fragmentierung wird an der blauen Kurve in Abb. (5.37) durch die erhöhten Anteile an größeren Fragmenten des Coronen-Moleküls für alle drei hier untersuchten Kohlenwasserstoffgruppen deutlich. Das Maximum des normierten Signals für die  $C_n^-$ -Cluster liegt sogar nicht bei  $C^-$  bzw.  $C_2^-$ , wie bei den Messungen unter keV-Beschuss sondern vielmehr bei  $C_4^-$ . Die Zerstäubung von organischen Molekülen wie dem Coronen, mit Ionen im Energiebereich von einigen MeV/amu kann somit zu einer verminderten Fragmentierung der Moleküle führen.

### 5.4.3 Fazit

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Möglichkeit der Sekundärionen- und Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie an organischen Molekülen mit Hilfe von Primärionenstrahlen aus schweren Ionen mit kinetischen Energien von einigen MeV/amu präsentiert.

Am Beispiel von Irganox 1010 konnte ein typisches Fragment-Spektrum aufgenommen werden und neben dem molekularen Ionen-Signal sowohl im positiven als auch im negativen Spektrum einzelne Fragment-Signale identifiziert werden. Neben der Identifizierung von Fragmenten konnte ein unterschiedliches Emissionsverhalten für Ionen und Neutralteilchen mit Hilfe der „Pulse-Mapping“-Technik nachgewiesen werden. Durch die vom Beschleuniger eingebrachte Leistung werden nicht nur Teilchen zerstäubt, sondern auch durch thermisches Verdampfen emittiert. Zwar reicht allem Anschein nach die Photonenenergie des verwendeten Lasers nicht aus, um intakte Moleküle zu ionisieren, doch konnten nachionisierte Fragmente nachgewiesen werden.

Am Beispiel von Coronen konnte gezeigt werden, dass, bei entsprechenden Ionisierungspotentialen der zerstäubten Teilchen, eine Nachionisation intakter Moleküle möglich ist.

Durch eine vergleichende Messung an drei verschiedenen Anlagen konnte der Einfluss des Übergangs von der Zerstäubung im Bereich des „Nuclear Sputtering“ im Regime der linearen Stoßkaskade bei der Verwendung von atomaren Bismut-Projektilen, über kleine Metall-Cluster ( $\text{Bi}_3^+$ ) hin zu Spike-dominierten Prozessen im Bereich „Nuclear Sputtering“ durch  $\text{C}_{60}$ -Cluster und im Bereich des „Electronic Sutterings“ durch den Beschuss mit 4,8 MeV/amu- $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Projektilen untersucht werden. Für die Spike-dominierten Prozesse konnte eine reduzierte Fragmentierung der Moleküle gefunden werden, wobei die geringste Fragmentierung für den Beschuss mit den hochenergetischen, atomaren Projektilen beobachtet wurde.

## 5.5 Ionische Kristalle

Neben den Metallen und organischen Molekülen sind auch ionische Kristalle von großem Interesse bei der Analyse. Diese Kristalle, wie zum Beispiel Lithiumfluorid (LiF), Kaliumbromid (KBr) oder auch Natriumchlorid (NaCl), sind schon lange Gegenstand der Untersuchung unter Swift Heavy Bombardment [23–25, 64, 121]. Besonderes Interesse gilt diesen Materialien, da diese, wie viele andere nichtmetallische Materialien auch, deutliche Ionenspuren ausbilden. Um die Trajektorie des Ions bildet sich dabei eine amorphisierte Zone aus. Dieses Verhalten wurde zuerst an Isolatoren entdeckt und die Zerstäubung von Festkörperoberflächen konnte mit der Bildung von Ionenspuren in Verbindung gebracht werden [122]. Die Zerstäubungsausbeuten, welche in Zerstäubungsexperimenten unter MeV/amu-Beschuss solcher Materialien gefunden wurden, übersteigen bei weitem diejenigen, welche durch die Beschreibung der Ionen-Festkörperwechselwirkung durch Stoßkaskaden vorhergesagt werden [123].

Studien zur Zerstäubung von ionischen Kristallen, insbesondere an LiF, haben eine außergewöhnliche Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen zu Tage gefördert. Die differentielle Zerstäubungsausbeute  $Y_{\text{diff}}(\theta)$  in Abhängigkeit vom Emissionswinkel  $\theta$  zeigt einen breiten isotropen Untergrund und ein ausgeprägtes Jet-artiges Maximum der Breite  $\sigma$ , welche der Gesetzmäßigkeit

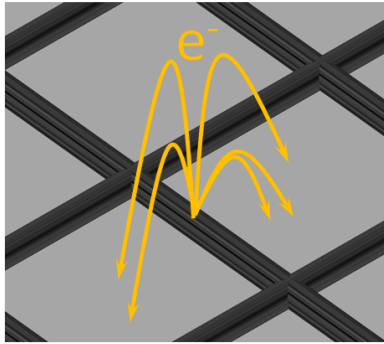
$$Y_{\text{diff}} = \underbrace{A_0 \cos(\theta)}_{\text{Isotrop}} + \underbrace{B_0 \exp\left(-\theta^2/2\sigma^2\right)}_{\text{Jet}} \quad (5.25)$$

gehört. Der cos-Anteil beschreibt hierbei einen isotrop emittierten Anteil und die Gaußfunktion den Anteil der Jet-artigen Emission [64, 70]. Derartige Verteilungen werden in der Regel mit sog. Catcher-Folien, welche mit Hilfe eines Bogens über die Probe gespannt werden, gemessen. Nach der Bestrahlung wird das Catchermaterial mit Hilfe anderer Techniken wie „Rutherford-Backscattering“ (RBS) oder mit Hilfe von „Elastic Recoil Detection Analysis“ (ERDA) analysiert [64]. Der große Nachteil dieser Techniken besteht darin, dass lediglich Elemente und keine Moleküle nachgewiesen werden können.

Die große Schwierigkeit bei der Analyse solcher Proben mit Hilfe von ToF-SIMS/SNMS ist die Tatsache, dass diese Proben nicht leitend sind und als Dielektrikum fungieren, welches das Extraktionsfeld beeinflusst. Beim Beschuss der Oberfläche mit geladenen Teilchen kann sich außerdem an der Probenoberfläche eine Ladung aufbauen, die zu einer Ablenkung der emittierten Ionen und nachionisierten Neutralteilchen führt und im Falle der Analyse der Probe mit einem Ionenstrahl im Energiebereich von einigen keV zu einer Ablenkung des Primärionenstrahls führen kann. Durch die hohe elektrische Anregung der Probe durch den vom Beschleuniger erzeugten Ionenstrahl kann diese Ladung ggf. reduziert werden.

Als vereinfachtes Bild kann der Extraktionsbereich des Spektrometers als Plat-

tenkondensator angesehen werden (Anhang A.1). Bringt man nun einen Isolator als Probe in diesen Bereich, so verhält sich die Anordnung wie ein teilweise gefüllter Plattenkondensator, also wie die Reihenschaltung aus einem Kondensator, welcher mit einem Dielektrikum (Probe) gefüllt ist, und einem Kondensator ohne Dielektrikum (Extraktionsbereich). In Abhängigkeit der Probendicke, des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Eintritt in das Spektrometer und der relativen Dielektrizitätskonstante der Probe wird das Extraktionsfeld durch einen Spannungsabfall an der Probe reduziert und muss bei der Untersuchung von Isolatoren durch ein Nachregeln der Extraktionsspannung berücksichtigt werden (vgl. Anhang A.1).



**Abbildung 5.38:** Neutralisation von Aufladungen von Isolatoren durch ein über die Oberfläche der Probe gespanntes Drahtnetz. Elektronen, welche aus den Stegen des Netzes ausgelöst werden, dienen zum Ausgleich von lokalen Ladungen.

Alternativ zu einem Nachstellen der Extraktionsspannung kann ein feines Drahtnetz über die Probe gespannt werden. Dieses Drahtnetz sorgt dafür, dass das Extraktionsfeld wieder auf den ursprünglichen Wert gelegt wird. Des Weiteren kann mit Hilfe eines feinmaschigen Netzes die Aufladung der Probenoberfläche reduziert werden.

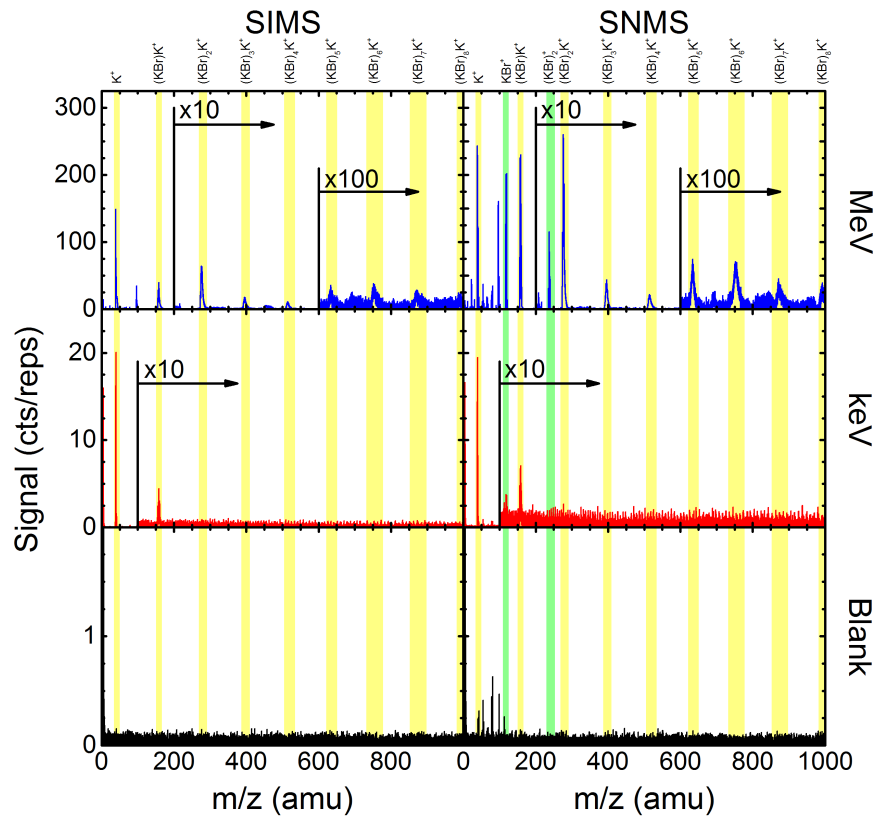
Die Probenoberfläche lädt sich lokal durch den Beschuss mit Ionen auf, jedoch werden zeitgleich durch Ionen, welche auf das Netz treffen, Elektronen aus dem Drahtnetz herausgelöst. Diese können lokale positive Ladungen an der Oberfläche neutralisieren (Abb.(5.38)).

Als Beispiel für einen ionischen Kristall werden hier Messungen an Kalium-

bromid präsentiert.



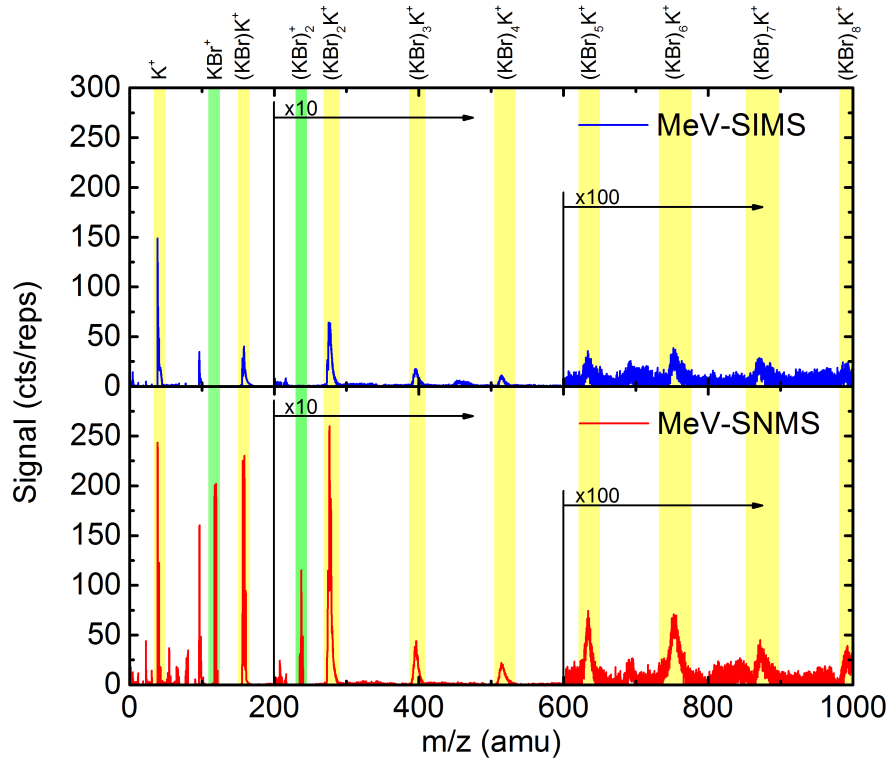
### 5.5.1 Kaliumbromid



**Abbildung 5.39:** Übersicht über den vollständigen Satz an für Kaliumbromid aufgenommenen positiven Spektren.

Bei der Untersuchung von Kaliumbromid wurde zur Korrektur des Extraktionsfeldes, wie zuvor beschrieben, ein Drahtnetz mit 10%iger Raumfüllung über die Probe gespannt. Abbildung (5.39) zeigt einen vollständigen Satz an Spektren, bestehend aus jeweils einem SIMS- und SNMS-Spektrum unter MeV-, keV- und Blank-Analysebedingungen. Zwischen den Spektren, welche unter keV-Beschuss aufgenommen wurden, und den Spektren unter MeV/u-Beschuss sind sofort deutliche Unterschiede zu erkennen. Während in den Spektren, welche mit Hilfe des Beschleunigers aufgenommen wurden, eine ausgeprägte Verteilung an Kaliumbromid-Clustern zu beobachten ist, sind in den keV-Spektren lediglich Signale für atomares Kalium, Kaliumbromid und  $(\text{KBr})\text{K}^+$  zu identifizieren. Wie zu erwarten, zeigen die Blank-Spektren nur die Baseline bzw. im Falle des Blank-SNMS-Spektrums lediglich sehr geringe Restgassignale. Bei der Betrachtung dieser Spektren ist die unterschiedliche y-Skala der Massenspektren zu beachten.

In Abbildung (5.40) sind die unter 4,8MeV/amu  $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss aufgenommenen Spektren noch einmal vergrößert dargestellt. Bei der Aufnahme dieser Spek-



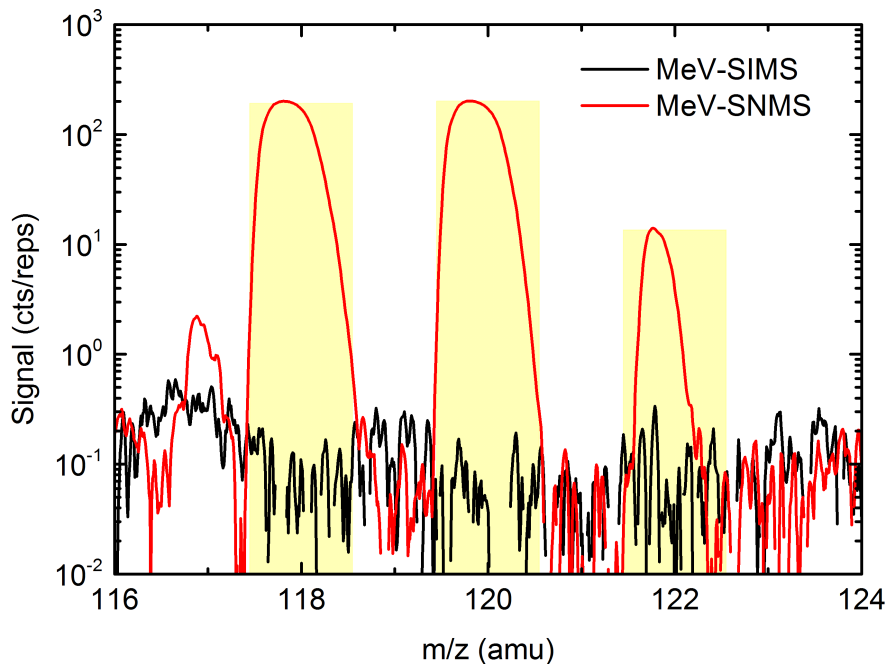
**Abbildung 5.40:** SIMS- und SNMS-Spektrum von Kaliumbromid unter 4,8MeV/amu<sup>197</sup>Au<sup>26+</sup>-Beschuss. Gelb hinterlegt sind das K<sup>+</sup>-Signal und die Signale der verschiedenen (KBr)<sub>n</sub>K<sup>+</sup>-Cluster. Grün hinterlegt sind die Signale des KBr<sup>+</sup>- und des (KBr)<sup>+</sup>-Moleküls. Ab einer Masse von 200 amu wurde, zur besseren Darstellbarkeit, das Messsignal um einen Faktor 10 gespreizt und ab einer Masse von 600 amu um einen Faktor 100.

tren stand leider die Technik des Pulse-Mappings (Kapitel 5.2.3) noch nicht zur Verfügung. Auch eine Abschätzung des Einflusses eines innerhalb eines Pulses nicht konstanten Strahlstroms durch Vergleich der SIMS-Signale im MeV-SNMS- und MeV-SIMS-Spektrums kann nicht vorgenommen werden. Zum Zeitpunkt der Messung an KBr wurde noch eine konstante Abweichung der Pulsform von einem idealen Rechteckpuls angenommen, welches sich bei weiteren Messungen als nicht zutreffend erwies. Aus diesem Grund wurde kein Satz an Spektren mit ausgeschaltetem Nachionisationslaser oder einer Verschiebung des SNMS-Signals gegenüber des SIMS-Signals aufgenommen. Ein direkter Vergleich der MeV-SIMS- und MeV-SNMS-Spektren, um eine quantitative Aussage über die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der zerstäubten KBr-Cluster zu treffen, ist daher noch nicht möglich. Dennoch lassen sich bereits einige Schlussfolgerungen aus den aufgenommenen Spektren ableiten.

Zunächst demonstrieren diese Spektren die Funktionalität der Analyse von isolierenden Proben mit Hilfe des aufgespannten Drahtnetzes. Mit Hilfe dieser Erkenntnis steht nun eine experimentelle Methode zur Analyse weiterer nichtleitenden

der Proben zur Verfügung.

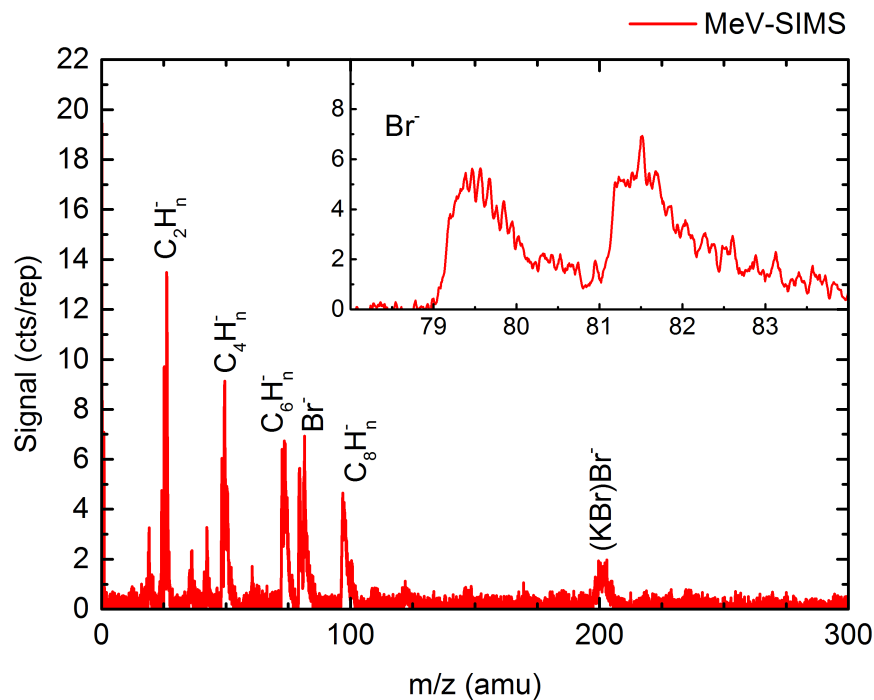
Bei der Messung der Zerstäubungsausbeuten von Salzen wurde am Beispiel von LiF eine deutlich erhöhte Zerstäubungsausbeute gemessen. Die Vorhersagen, welche mit Hilfe des i-TS-Ansatzes berechnet werden, können weder die jet-artige Emission von ionischen Kristallen, noch die im Allgemeinen hohen experimentell gemessenen Zerstäubungsausbeuten erklären [64]. Eine mögliche Erklärung, welche *Assmann et al.* für die im Experiment gemessenen Zerstäubungsausbeuten liefern ist die Emission von größeren Clustern. Für eine Emission eines solchen Clusters ist lediglich eine reduzierte Sublimationsenergie nötig, da nur die Bindungen des Clusters zur Oberfläche aufgebrochen werden müssen. Betrachtet man die Spektren in Abbildung (5.40), so kann man eine Vielzahl emittierter Cluster erkennen (gelb unterlegt), bis hin zu  $(\text{KBr})_8\text{K}^+$ . Neben diesen Clustern kann man im Spektrum mit Laser-Nachionisation (MeV-SNMS) die emittierten KBr- und  $(\text{KBr})_2$ -Moleküle erkennen.



**Abbildung 5.41:** Ausschnitt aus den unter  $4,8 \text{ MeV/amu}^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss aufgenommenen positiven Massenspektren von KBr. Die rote Kurve zeigt das mit Nachionisation und die schwarze Kurve das ohne Nachionisation aufgenommene Signal. Als gelbe Balken ist das erwartete Isotopenverhältnis eingezeichnet.

Eine weitere Auffälligkeit bei der Betrachtung der in Abbildung (5.39) gezeigten Spektren ist das vollständige Fehlen des  $\text{KBr}^+$ - und  $(\text{KBr})_2^+$ -Signals sowohl in

den MeV-SIMS-, als auch in den keV-SIMS-Spektren. Allerdings können in beiden SNMS-Spektren nachionisierte KBr- und im Falle des MeV-SNMS-Spektrums auch  $(\text{KBr})_2$ -Signale nachgewiesen werden. Das Ausbleiben der Signale in den SIMS-Spektren liegt demnach vermutlich nicht in der Stabilität der zerstäubten Moleküle, sondern vielmehr in deren Ionisierungswahrscheinlichkeit begründet. Abbildung 5.41 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus den in Abbildung (5.39) präsentierten MeV-Spektren. Gelb hinterlegt ist in dieser Abbildung das erwartete Isotopenverhältnis eingezeichnet, welches sehr gut mit dem gemessenen Isotopenverhältnis unter MeV-SNMS-Bedingungen (rote Messkurve) übereinstimmt. Ohne Lasernachionisation ist lediglich ein geringes, unstrukturiertes Untergrund-Signal zu messen.



**Abbildung 5.42:** Massenspektrum der negativen, emittierten Ionen von einer KBr-Probe unter 4,8MeV/amu-Beschuss aufgenommen. Vergrößert ist der Massenbereich um das  $\text{Br}^-$ -Signal dargestellt.

Betrachtet man die als negatives Ion zerstäubten Teilchen, so ist eine Nachionisation durch den VUV-Laser nicht mehr möglich. Abbildung (5.42) zeigt aus diesem Grund lediglich das SIMS-Spektrum für die als Ion emittierten Teilchen. Auffällig ist in diesem Spektrum zunächst, dass das Spektrum durch das Signal von organischen Verunreinigungen der Form  $[\text{C}_2\text{H}]_n$  dominiert wird. Allerdings ist neben diesen Signalen auch noch ein deutliches  $\text{Br}^-$ -Signal und  $(\text{KBr})\text{Br}^-$ -

Signal nachweisbar. Größere Cluster, wie sie im positiven Spektrum zu finden sind, können hier nicht nachgewiesen werden, da die Signalhöhen im Vergleich zum positiven Spektrum gering sind und die von größeren Clustern erzeugten Signale unterhalb der Nachweisgrenze liegen.

Vergleicht man die als positives Ion und als negatives Ion emittierten Teilchen, so lässt sich eine Aussage über die Art der Ionisation während des Zerstäubungsprozesses treffen. Im Falle der als positives Ion emittierten Teilchen folgt die Verteilung der Cluster der Form  $[\text{KBr}]_n\text{K}^+$ . Die Ionisation erfolgt demnach durch Anlagerung eines  $\text{K}^+$ -Kations. Im Falle der als negatives Teilchen zerstäubten Cluster konnten  $\text{Br}^-$  und  $[\text{KBr}]\text{Br}^-$ -Ionen nachgewiesen werden, was auf einen analogen Ionisationsprozess hindeutet. Hier erfolgt die Ionisation also durch die Anlagerung eines  $\text{Br}^-$ -Anions. Dieser Vorgang wird auch als Chemi-Ionisation bezeichnet (vgl. Kapitel 2.2.3).

### 5.5.2 Fazit

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde die Emission zerstäubter Teilchen von ionischen Kristallen präsentiert. Zunächst wurde eine Möglichkeit zur Vermeidung von Aufladungseffekten und Effekten durch die dielektrischen Eigenschaften der Probe durch die Verwendung eines feinmaschigen Drahtnetzes vorgestellt und die Anwendbarkeit gezeigt.

Mit den mit Hilfe dieser Technik aufgenommenen Spektren konnte gezeigt werden, dass ein signifikanter Anteil der als Ion zerstäubten Teilchen als größerer Cluster mit einer breiten Größenverteilung zerstäubt wird. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Untersuchungen von *Hijazi et al.* an LiF[23] unter 7,6 MeV/amu  $\text{Ca}^{18+}$ -Beschuss.

Im SIMS-Spektrum für positive Ionen konnte sowohl für den Beschuss mit 5keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen als auch mit 4,8MeV/amu  $^{197}\text{Au}^{26+}$ -Beschuss eine Verteilung der als Kation zerstäubten Teilchen der Form  $[\text{KBr}]_n\text{K}^+$  gefunden werden. Gleiche Beobachtungen konnten für LiF in [23] gemacht werden. Im SIMS-Spektrum für negative Ionen konnten  $\text{Br}^-$  und  $[\text{KBr}]\text{Br}^-$  nachgewiesen werden. Beides deutet auf eine Chemi-Ionisation durch Anlagerung von Kationen bzw. Anionen hin.

Im Gegensatz zu den Studien an LiF konnten auch Neutralteilchen durch Nachionisation der Analyse zugänglich gemacht werden. Hierbei zeigt sich, dass sowohl KBr als auch  $\text{KBr}_2$  lediglich als Neutralteilchen zerstäubt werden beziehungsweise der Anteil an emittierten Ionen geringer als die Nachweisgrenze des Experiments ist.

## 6 Zusammenfassung

Das zentrale Ziel dieser Arbeit war die erstmalige Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten von durch SHI-Beschuss zerstäubten Teilchen und die Voraussetzungen für die zukünftige Bestimmung von Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter diesen Beschussbedingungen zerstäubten Molekülen zu schaffen.

Zur Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten wurde zunächst der Einfluss des Nachionisationsverfahrens am Beispiel von Indium-Karbid-Clustern untersucht (Kapitel 4). In diesem Zusammenhang stellen Metall-Karbid-Cluster ideale Modellmoleküle dar, da sie effizient mit einer breiten Größenverteilung erzeugt werden können und durch den enthaltenen Kohlenstoff einen ersten Schritt in die Richtung der Analyse von organischen Proben darstellen.

Die Messungen an diesen Modellmolekülen lieferten für zwei von Grund auf verschiedene Methoden der lasergestützten Nachionisation nahezu identische Ergebnisse, wenn die Besonderheiten der beiden Verfahren berücksichtigt werden.

Bei der IR-SFI wird durch den Laser lediglich ein sehr geringer Anteil des sensitiven Volumens des Spektrometers vom Nachionisationlaser überhaupt mit genügend hoher Leistungsdichte ausgeleuchtet, um eine Sättigung der Nachionisationseffizienz zu erreichen. Des Weiteren tritt für große Cluster eine –im Vergleich zur VUV-SPI– erhöhte Photofragmentierung auf. Eine deutliche Reduzierung dieser Fragmentierung für steigende Laserwellenlängen konnte, im Gegensatz zu früheren Studien von *Willingham, et al.* [103] an Histamin, für die Indium-Cluster nicht beobachtet werden.

Die VUV-SPI ist im Gegensatz dazu bei zu hohen Ionisationspotentialen der zerstäubten Teilchen oder ungünstigen Franck-Condon-Faktoren nicht in der Lage die zerstäubten Neutralteilchen zu ionisieren, was am Beispiel von  $\text{In}_3\text{C}_n$ -Clustern beobachtet werden konnte.

Berücksichtigt man diese Besonderheiten der beiden Techniken, so liefern beide identische Ergebnisse und stellen ideale Werkzeuge zur effizienten, fragmentierungsarmen Nachionisation von zerstäubten Atomen, Molekülen und Clustern dar.

Da SHI allerdings nicht im Labor erzeugt werden können, wurde für das primäre Ziel der Arbeit ein Flugzeit-Massenspektrometer am M-Zweig der Materialforschung der GSI mit lasergestützter Nachionisation aufgebaut. Für die be-

## 6 Zusammenfassung

sonderen Anforderungen der Messungen an der Beschleunigeranlage wurden neue experimentelle Methoden entwickelt und erfolgreich eingesetzt.

Zunächst wurde in ersten Messungen noch, ohne die Möglichkeit der Nachionisation, die prinzipielle Funktionsweise des Spektrometers zur Analyse der durch den Beschleunigerbeschuss zerstäubten Sekundärionen demonstriert und die Funktionalität des Verfahrens an verschiedenen Proben wie Metallen (Mo, Ag, In), organischen Molekülen (Coronen, Irganox) und ionischen Kristallen (KBr) gezeigt.

Im weiteren Verlauf der Messungen am Beschleuniger wurden die verschiedenen Analyseverfahren weiterentwickelt und verfeinert. Als Ergebnis stehen folgende Verfahren zur Verfügung

**Die Interleaved-Extraction-Technik** Innerhalb eines Beschleunigerpulses werden mehrfach Ionen extrahiert. Zusätzlich zum Beschleunigerpuls werden weitere Analysefenster erzeugt, in denen die Probe unter keV-Ionenbeschuss und vollständig ohne Ionenbeschuss analysiert wird. Zusätzlich zum ersten Extraktionspuls wird in jedem Fenster der Nachionisationslaser gefeuert und somit die Neutralteilchen der Analyse zugänglich gemacht. Mit dieser Technik können 6 Spektren quasi-kontinuierlich aufgenommen und dadurch die benötigten Messzeiten minimiert werden.

**Die Interleaved-Sputtering-Technik** Zwischen den Analyse-Fenstern wird die Probenoberfläche kontinuierlich mit 5 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen beschossen und somit dynamisch gereinigt. Diese Technik eignet sich ideal zur Analyse von Metallen.

**Die Pulse-Mapping-Technik** Durch eine zeitliche Verschiebung der Spektren-Aufnahme durch den UNILAC-Pulse oder durch eine automatisierte Messung wird die zeitliche Struktur des Beschleunigerpulses vermessen und Informationen über das Emissionsverhalten der untersuchten Probe gewonnen. Mit der automatisierten Messung können sogar Unterschiede zwischen einzelnen Beschleunigerpulsen detektiert, allerdings keine emittierten Neutralteilchen nachgewiesen werden.

Mit Hilfe dieser Techniken konnten als zentrales Ergebnis relative Ionisierungswahrscheinlichkeiten für Molybdän und Indium unter MeV/amu- und keV-Ionenbeschuss bestimmt werden. Für Molybdän kann sogar ein Absolutwert von  $\alpha_{\text{MeV}}^+ \approx 4 \cdot 10^{-5}$  angegeben werden.

Die hier bestimmten Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter MeV/amu-Ionenbeschuss liegen in den gleichen Größenordnungen wie die Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter keV-Ionenbeschuss, was darauf hindeutet, dass zum Zeitpunkt der Zerstäubung der Metalloberfläche in beiden Fällen zumindest ähnliche elektronische Bedingungen vorherrschen.



Die Anwendbarkeit der Technik wurde auch für organische Moleküle an den Beispielen von Irganox 1010 und Coronen demonstriert. Weisen die zerstäubten Moleküle entsprechende Ionisationspotentiale auf, so können sie, wie im Falle von Coronen, effektiv mit dem VUV-Laser nachionisiert und ein großer Anteil intakter Neutralteilchen nachgewiesen werden. Eine relative Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit war bisher aufgrund der hohen ioneninduzierten Fragmentierung beim Beschuss der Molekülschicht durch die 5 keV- $\text{Ar}^+$ -Ionen noch nicht möglich.

Messungen an Silber haben gezeigt, dass eine direkte Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten der zerstäubten Teilchen wie im Falle der Indium-Karbid-Cluster nicht möglich ist, da im besten Fall lediglich etwa 6% der zerstäubten Neutralteilchen mit dem verwendeten Laser nachionisiert werden können. Im Falle von Molybdän, welches einen der größten Photoionisationsquerschnitte für 157 nm bei den Metallen besitzt, welcher etwa zehnmal größer als der für Silber bei 157 nm ist, entspräche dies einer Nachionisationseffizienz von etwa 60%. Eine Aufnahme des Sättigungsverhaltens von zerstäubten Teilchen ist somit ausgeschlossen.

Am Beispiel von Coronen konnte eine reduzierte Fragmentierung der zerstäubten Teilchen durch den MeV/amu-Beschuss, verglichen mit dem keV-Beschuss gefunden werden. Der Übergang von atomaren Projektilen mit kinetischen Energien von einigen keV über kleine Metall-Cluster zu  $\text{C}_{60}$ -Projektilen gleicher kinetischer Energie und Projektilen mit etwa 1 GeV kinetischer Energie stellt den Übergang vom „Linear Cascade“-Regime zu Spike dominierter Zerstäubung dar. Für  $\text{C}_{60}$ -Cluster ist der Zerstäubungsprozess noch immer durch Stöße dominiert, im Fall von SHI wird die Zerstäubung durch elektronische Prozesse bestimmt.

Am Beispiel von Kaliumbromid wurde der Ionisationsprozess bei der Zerstäubung von ionischen Kristallen demonstriert. Hier entstehen Anionen und Kationen durch Chemi-Ionisation, in dem sich Halogen-Anionen oder Alkali-Kationen an die zerstäubten Teilchen anlagern und so zu einer Ionisation führen. Ohne diesen Prozess werden Teilchen –innerhalb der Nachweisgrenzen– ausschließlich als Neutralteilchen zerstäubt, obwohl diese Cluster stabil sind.



## 7 Ausblick

Nach der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten für Molybdän und Indium unter dem Beschuss mit MeV/u müssen nun in folgenden Strahlzeiten die Reproduzierbarkeit dieser Messungen gezeigt werden. Dieser Nachweis ist aufgrund der limitierten Strahlzeit erst bei zukünftigen Strahlperioden möglich. Des Weiteren müssen nun systematische Studien zu verschiedenen Metallen folgen. So stellt sich die Frage aus welchem Grund die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Molybdän geringer ist als in Experimenten unter keV-Beschuss und insbesondere warum sich dieser Zusammenhang für Indium umkehrt.

Mögliche Erklärungen können in unterschiedlich starken Elektron-Phonon-Kopplungs-Konstanten der beiden Materialien liegen, welche als “ $g$ “-Faktor in die Gleichungen (2.13) und (2.14) eingehen. Diese Größe wird in den meisten Fällen als Fit-Parameter an experimentelle Daten wie Track-Radien angepasst und stellt eine der größten Unsicherheiten im i-TS-Modell dar.

Eine weitere mögliche Erklärung kann sein, dass die elektronische Anregung, welche durch den Ionenstrahl eingebracht wurde aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen und einem damit verbundenen schnellen Abtransport der Anregungsenergie sein. Erste Messungen an dem Halbmetall Bismuth deuten daraufhin, dass hier die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter SHI-Beschuss verglichen mit Molybdän und Indium erhöht ist, was diese These stützt und durch weitere Messungen belegt werden kann.

In zukünftigen Experimenten ist der Einfluss des Ladungszustandes des Projektils auf die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der zerstäubten Teilchen zu klären. Im M-Zweig steht eine Vorrichtung mit einer Kohlenstoff-Stripper-Folie zur Verfügung, um zum Beispiel den Ladungszustand von Gold-Projektilen von 26+ auf 53+ zu erhöhen. Eine weitere Überlegung für systematische Studien in dieser Richtung wäre die Installation eines baugleichen Experiments am HITRAP-Bestrahlplatz, welcher die Möglichkeit bietet, Projektilen mit kinetischen Energien im Bereich von einigen keV/u zur Verfügung zu stellen. Zusätzlich können Ladungszustände von vollständig gestripten Uranatomen bis hin zu einfach geladenen Ionen bei konstanter kinetischer Energie erzeugt werden.

Zum besseren Verständnis der Situation im elektronischen System während des Zerstäubungsprozesses bieten sich Molekular-Dynamik-Simulationen in Kombinationen mit der Simulation der zeit und ortsabhängigen Temperaturen im elektronischen und nuklearen System des Festkörpers. Derartige Rechnungen wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits für den Ionenbeschuss von Oberflächen mit kinetischen Energien von einigen keV durchgeführt. Diese Rechnungen konnten für

## 7 Ausblick

die Zerstäubung von Metallen die gemessenen Ionisierungswahrscheinlichkeiten modellieren.

Auf der Seite der Instrumentenentwicklung muss die Reflektivität des zum Umlenken des Laserstrahls verwendeten Spiegels erhöht werden, da von den vom Laser erzeugten 1,7 mJ/Puls lediglich 0,6 mJ/Puls überhaupt in die Kammer eingekoppelt werden können.

Für eine Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit von organischen Proben bietet sich an, anstelle der Ar-Ionen eine andere Primärionenquelle für vergleichende Messungen zu verwenden, um so z.B. mit  $C_{60}$ - oder sogar GCIB-Ionenstrahlen ein sanftes Überführen des Probenmaterials in die Gasphase zu ermöglichen. Ein erster Ansatz, welcher verfolgt werden sollte, ist allerdings der Betrieb der Argon-Quelle mit verdampftem Coronen an Stelle des ansonsten verwendeten Argons, welches bereits als Projektil verwendet wurde [119].

Eine weitere wichtige Verbesserung ist die Weiterentwicklung der Probenstange und der Probenträger. Hier muss eine goniometrische Aufhängung realisiert werden. Die Probenträger müssen die Möglichkeit erhalten, die Proben rückseitig zu montieren, um immer die gleiche Höhe der Probenoberfläche sicherstellen zu können. Zusätzlich müssen spezielle Probeträger für ionische Kristalle angefertigt werden, welche ein vorinstalliertes Drahtnetz beinhalten.

Ein interessanter Ansatz für Experimente ist auch die Untersuchung von Proben mit einem höher fokussierten Strahl, welcher über die Probenoberfläche gerastert werden kann, um abbildende Messungen zu ermöglichen.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, Jul 1982. 13
- [2] G. Binnig, C. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986. 13
- [3] C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F. Tautz, and R. Temirov. Imaging pauli repulsion in scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 105:086103, Aug 2010. 13
- [4] B. Rattner and Castner D. *Surface Analysis - The Principal Techniques*, chapter Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, pages 43–98. John Wiley & Sons, 1997. 13
- [5] M. Henzler and W. Goepel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*, chapter Elektronische und Vibronische Struktur von Oberflächen, pages 191–353. Teubner, Stuttgart, 1991. 13
- [6] H. Lüth. *Surface and Interfaces of Solid Materials*, chapter Electronic Surface States, pages 289–358. Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. 13
- [7] A. Einstein. über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322(6):132–148, 1905. 13, 63
- [8] H. J. Mathieu. *Surface Analysis - The Principal Techniques*, chapter Auger Electron Spectroscopy, pages 99–133. John Wiley & Sons, 1997. 13
- [9] K. Franzreb, A. Wucher, and H. Oechsner. Formation of secondary cluster ions during sputtering of silver and copper. *Phys. Rev. B*, 43:14396–14399, Jun 1991. 13
- [10] K. Franzreb, A. Wucher, and H. Oechsner. Formation of neutral and positively charged clusters (agn and agn+) during sputtering of silver. *Surface Science Letters*, 279(3):L225 – L230, 1992.
- [11] A. Wucher, M. Wahl, and H. Oechsner. Sputtered neutral silver clusters up to ag18. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 82(2):337 – 346, 1993.

- [12] A. Wucher, M. Wahl, and H. Oechsner. The mass distribution of sputtered metal clusters: I. experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 83(1-2):73 – 78, 1993.
- [13] A Wucher, J Cheng, and N Winograd. Molecular depth profiling using a c60 cluster beam: the role of impact energy. *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, 112(42):16550–16555, Oct 2009. 27
- [14] C. Staudt and A. Wucher. Generation of large indium clusters by sputtering. *Phys. Rev. B*, 66:075419, Aug 2002. 28, 80, 91, 92, 97
- [15] C. M. Mahoney. *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry, Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- [16] Nicholas Winograd. The magic of cluster sims. *Analytical Chemistry*, 77(7):142 A–149 A, 2005. 13, 27
- [17] A. Benninghoven. The development of sims and international sims conferences: a personal retrospective view. *Surface and Interface Analysis*, 43(1-2):2–11, 2011. 15, 32
- [18] M.L. Yu. *Sputtering by Particle Bombardment III: Characteristics of Sputtered Particles, Technical Applications*, chapter Charged and Exited States of Sputtered Atoms, pages 91–160. Springer-Verlag, 1991. 15, 33
- [19] Andrew Kucher, Andreas Wucher, and Nicholas Winograd. Strong field ionization of  $\beta$ -estradiol in the ir: Strategies to optimize molecular postionization in secondary neutral mass spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(44):25534–25544, 2014. 15
- [20] Brian N. Jones, Jiro Matsuo, Yoshihiko Nakata, Hideaki Yamada, John Watts, Steven Hinder, Vladimir Palitsin, and Roger Webb. Comparison of mev monomer ion and kev cluster tof-sims. *Surface and Interface Analysis*, 43(1-2):249–252, 2011. 16, 147
- [21] Hideaki Yamada, Kazuya Ichiki, Yoshihiko Nakata, Satoshi Ninomiya, Toshio Seki, Takaaki Aoki, and Jiro Matsuo. Mev-energy probe {SIMS} imaging of major components in animal cells etched using large gas cluster ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1736 – 1740, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [22] Makiko Fujii, Masakazu Kusakari, Kazuhiro Matsuda, Naoki Man, Toshio Seki, Takaaki Aoki, and Jiro Matsuo. Lipid compounds analysis with mev-sims apparatus for biological applications. *Surface and Interface Analysis*, pages n/a–n/a, 2014. 16, 147

- [23] H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, F. Ropars, A. Cassimi, J.M. Ramillon, T. Been, B. Ban d'Etat, H. Lebius, L.S. Farenzena, and E.F. da Silveira. Interaction of swift ion beams with surfaces: Sputtering of secondary ions from lif studied by xy-tof-sims. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(9):1003 – 1006, 2011. Atomic Collisions in Solids Proceedings of the 24th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS-24). 16, 163, 170
- [24] H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, A. Cassimi, F. Ropars, T. Been, J.M. Ramillon, H. Lebius, B. Ban-d'Etat, L.S. Farenzena, and E.F. da Silveira. Electronic sputtering: angular distributions of (lif)nli+ clusters emitted in collisions of kr (10.1 mev/u) with lif single crystals. *The European Physical Journal D*, 66(3), 2012.
- [25] H. Hijazi, H. Rothard, P. Boduch, I. Alzaher, Th. Langlinay, A. Cassimi, F. Ropars, T. Been, J.M. Ramillon, H. Lebius, B. Ban-d'Etat, L.S. Farenzena, and E.F. da Silveira. Electronic sputtering of lif by krypton (10 mev/u): size dependent energy distributions of li+(lif)n clusters. *The European Physical Journal D*, 66(11), 2012. 16, 35, 163
- [26] S. Hankin, D. Villeneuve, P. Corkum, and D. Rayner. Intense-field laser ionization rates in atoms and molecules. *Phys. Rev. A*, 64:013405, Jun 2001. 17, 52, 53
- [27] Erstellt mit freundlicher unterstützung von boris weidtmann. 20
- [28] J.. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler. *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Co., 2008. 20
- [29] A. Duvenbeck. *Computer Simulation of Electronic Excitation in Atomic Collisional Cascades*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2006. 20, 28, 145
- [30] A. Duvenbeck, O. Weingart, V. Buss, and A. Wucher. On the role of electronic friction and electron promotion in kinetic excitation of solids. *Nucl. Instr. Meth. B*, 285:83–83, 2007. 28, 145
- [31] A. Duvenbeck, O. Weingart, V Buss, and A. Wucher. Electron promotion and electronic friction in atomic collision cascades. *New J of Phys*, 9(38):38–38, February 2007. 28
- [32] A. Duvenbeck, B. Weidtmann, O. Weingart, and A. Wucher. Modeling hot-electron generation induced by electron promotion in atomic collision cascades in metals. *Phys. Rev. B*, 77:245444–245444, 2008. 20

- [33] www.srim.org, aufgerufen 21. Juli 2015. 20, 151
- [34] A.V. Samartsev and A. Wucher. Kinetic energy distributions of neutral in and in2 sputtered by polyatomic ion bombardment. *Applied Surface Science*, 252(19):6470 – 6473, 2006. Proceedings of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, {SIMS} {XV} Proceedings of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry,. 21, 25, 51
- [35] A. V. Samartsev, C. Heuser, and A. Wucher. Ionization probabilities of sputtered indium atoms under atomic and polyatomic  $\text{Au}_m^+$  ion bombardment. *Surface and Interface Analysis*, 45(1):87–89, 2013. 21, 120, 161
- [36] P. Sigmund and C. Claussen. Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals. *Journal of Applied Physics*, 52(2):990–993, 1981. 23, 27
- [37] J. Lindhard, Nielsen V., and Scharff M. Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 36(10), 1968. 24
- [38] H. Urbassek. *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, chapter Status of cascade theory, pages 67–87. IM Publications LLP an Surface-Spectra Limited, 2nd edition, 2013. 24
- [39] Peter Sigmund. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, 184:383–416, Aug 1969. 24
- [40] Roger P Webb and IH Wilson. Problems using the sigmund formula for the calculation of sputtering yields. *Vacuum*, 39(11-12):1163 – 1165, 1989. 24
- [41] P. Sigmund. *Sputtering by Particle Bombardment I, Physical Sputtering of Single-Element Sol*, volume 47 of *Topics in Applied Physics*, chapter Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, pages 9–72. Springer-Verlag, 1981. 24
- [42] M. W. Thompson. *Philos. Mag.*, 18:377, 1968. 24
- [43] W. Husinsky, G. Nicolussi, and G. Betz. Energy distributions of sputtered metal al-clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 82(2):323 – 328, 1993. 25
- [44] C.S. Hansen, W.F. Calaway, B.V. King, and M.J. Pellin. Energy and yield distributions of calcium atoms and clusters undergoing 4 kev  $\text{Ar}^{+}$ -ion bombardment. *Surface Science*, 398(1-2):211 – 220, 1998.



- [45] M. Wahl and A. Wucher. Vuv photoionization of sputtered neutral silver clusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 94(1-2):36 – 46, 1994. 25, 89
- [46] Herbert M. Urbassek and Josef Michl. A gas-flow model for the sputtering of condensed gases. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 22(4):480 – 490, 1987. 26
- [47] Zbigniew Postawa, Bartłomiej Czerwinski, Marek Szewczyk, Edward J. Smiley, Nicholas Winograd, and Barbara J. Garrison. Microscopic insights into the sputtering of ag111 induced by c60 and ga bombardment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(23):7831–7838, 2004. 26
- [48] Michael F. Russo and Barbara J. Garrison. Mesoscale energy deposition footprint model for kiloelectronvolt cluster bombardment of solids. *Analytical Chemistry*, 78(20):7206–7210, 2006. PMID: 17037922. 26, 30, 161
- [49] Daniel A. Brenes, Barbara J. Garrison, Nicholas Winograd, Zbigniew Postawa, Andreas Wucher, and Paul Blenkinsopp. Fluid flow and effusive desorption: Dominant mechanisms of energy dissipation after energetic cluster bombardment of molecular solids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(16):2009–2014, 2011. 27, 147, 154
- [50] Daniel A. Brenes, Zbigniew Postawa, Andreas Wucher, Paul Blenkinsopp, Barbara J. Garrison, and Nicholas Winograd. An experimental and theoretical view of energetic c60 cluster bombardment onto molecular solids. *Surface and Interface Analysis*, 45(1):50–53, 2013. 27, 147, 154, 161
- [51] Michael F. Russo, Christopher Szakal, Joseph Kozole, Nicholas Winograd, and Barbara J. Garrison. Sputtering yields for c60 and au3 bombardment of water ice as a function of incident kinetic energy. *Analytical Chemistry*, 79(12):4493–4498, 2007. 27, 161
- [52] Isao Yamada, Jiro Matsuo, Noriaki Toyoda, and Allen Kirkpatrick. Materials processing by gas cluster ion beams. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 34(6):231 – 295, 2001. 27
- [53] I Yamada, J Matsuo, N Toyoda, T Aoki, E Jones, and Z Insepov. Non-linear processes in the gas cluster ion beam modification of solid surfaces. *Materials Science and Engineering: A*, 253(1-2):249 – 257, 1998.
- [54] Satoshi Ninomiya, Yoshihiko Nakata, Kazuya Ichiki, Toshio Seki, Takaa-ki Aoki, and Jiro Matsuo. Measurements of secondary ions emitted from organic compounds bombarded with large gas cluster ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with*

- Materials and Atoms*, 256(1):493 – 496, 2007. Atomic Collisions in Solids Proceedings of the 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids 22nd International Conference on Atomic Collisions in Solids. 27
- [55] A Wucher. Formation of clusters in sputtering. *IZV An SSSR Fiz*, 66:499–508, 2002. 28
  - [56] A Wucher. *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*, volume 52 of *Matematisk-fysiske Meddelelser*, chapter Sputtering: Experiment, pages 405 – 432. Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, 2006. 28
  - [57] S.R. Coon, W.F. Calaway, M.J. Pellin, and J.M. White. New findings on the sputtering of neutral metal clusters. *Surface Science*, 298(1):161 – 172, 1993.
  - [58] S.R. Coon, W.F. Calaway, and M.J. Pellin. Neutral copper cluster sputtering yields: Ne+ ar+ and xe+ bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 90(1-4):518 – 522, 1994. 28
  - [59] B.V. King, I.V. Veryovkin, J.F. Moore, W.F. Calaway, and M.J. Pellin. Formation of neutral clusters during sputtering of gold. *Surface Science*, 603(5):819 – 825, 2009. 28
  - [60] C Staudt, R Heinrich, and A Wucher. Formation of large clusters during sputtering of silver. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164-165(0):677 – 686, 2000. 28, 89, 142
  - [61] R Heinrich and A Wucher. Cluster formation under bombardment with polyatomic projectiles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164-165(0):720 – 726, 2000. 28
  - [62] R. Heinrich and A. Wucher. Projectile size effects on cluster formation in sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 207(2):136 – 144, 2003. 28
  - [63] R. L. Fleisher, P. B. Price, and R. M. Walker. *Nuclear tracks in solids: Principles and applications*. 1975. 28
  - [64] W. Assmann, M. Toulemonde, and C. Trautmann. *Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, volume 110 of *Topics in Applied Physics*, chapter Electronic Sputtering with Swift Heavy Ions, pages 401–451. Springer, 2007. 28, 30, 144, 145, 163, 167

- [65] M. Toulemonde, E. Paumier, and C. Dufour. Thermal spike model in the electronic stopping power regime. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1-4):201–206, 1993. 29
- [66] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, and C. Trautmann. Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277(0):28 – 39, 2012. Basic Research on Ionic-Covalent Materials for Nuclear Applications. 29, 30
- [67] C. Dufour, E. Paumier, and M. Toulemonde. A transient thermodynamic model for track formation in amorphous metallic alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1-4):119–122, 1993. 29
- [68] H. Mieskes, W. Assmann, F. Grüner, H. Kucal, Z. Wang, and M. Toulemonde. Electronic and nuclear thermal spike effects in sputtering of metals with energetic heavy ions. *Phys. Rev. B*, 67:155414, Apr 2003. 30
- [69] Maik Lang, Ram Devanathan, Marcel Toulemonde, and Christina Trautmann. Advances in understanding of swift heavy-ion tracks in complex ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (0):–, 2014. 30
- [70] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, and F. Grüner. Jetlike component in sputtering of lif induced by swift heavy ions. *Phys. Rev. Lett.*, 88:057602, Jan 2002. 30, 163
- [71] M. Jakas, E. Bringa, and R. Johnson. Fluid dynamics calculation of sputtering from a cylindrical thermal spike. *Phys. Rev. B*, 65:165425, Apr 2002. 30, 161
- [72] P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects*, volume 2 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, chapter Charge Equilibrium, pages 3–43. Springer International Publishing, 2014. 31
- [73] Florian Grüner and Friedhelm Bell. Heavy-ion stopping in solids: Energy transfer to the target or the dragging force due to the induced potential wake. *Phys. Rev. A*, 72:024902, Aug 2005. 31
- [74] N. Bohr. Scattering and stopping of fission fragments. *Phys. Rev.*, 58:654–655, Oct 1940. 31
- [75] Z. Sroubek. Formation of ions in sputtering. *Spectrochim Acta B*, 44:317–317, 1988. 33, 34

- [76] B. Weidtmann, S. Hanke, A. Duvenbeck, and A. Wucher. The role of electron temperature dynamics for secondary ion formation. *Surf. Interface. Anal.*, 45:72–72, 2012. 34, 145
- [77] B. Weidtmann. *Computer-Simulation der Sekundärionenbildung beim Beschuss von Metallen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2012. 34, 145
- [78] P. Mazarov, A.V. Samartsev, and A. Wucher. Determination of energy dependent ionization probabilities of sputtered particles. *Applied Surface Science*, 252(19):6452 – 6455, 2006. Proceedings of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, {SIMS} {XV} Proceedings of the Fifteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry,. 35, 50
- [79] A. Wucher. Formation of atomic secondary ions in sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 255:1194–1194, 2008. 35
- [80] D. V. Klushin, M. Yu. Gusev, S. A. Lysenko, and I. F. Urazgil’din. Effect of the local electronic temperature on secondary-ion spectra. *Phys.Rev.B*, 54:7062–7066, 1996. 35
- [81] B. W. Schueler. *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, chapter Time-of-flight mass analysers, pages 247–270. IM Publications LLP an SurfaceSpectra Limited, 2nd edition, 2013. 38
- [82] J. C. Vickerman and A. Swift. *Surface Analysis - The Principal Techniques*, chapter Secondary Ion Mass Spectrometry - the Surface Mass Spectrometry, pages 135–214. John Wiley & Sons, 1997. 38
- [83] A. Wucher. *TOF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*, chapter Laser post-ionisation - fundamentals, pages 217–246. IM Publications LLP an SurfaceSpectra Limited, 2nd edition, 2013. 39, 43, 45, 121
- [84] J. Eichler and H-J. Eichler. *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, chapter Ausbreitung von Lichtwellen, pages 231–263. Springer Berlin Heidelberg, 2010. 41
- [85] A. Wucher and M. Wahl. The formation of clusters during ion induced sputtering of metals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 115(1-4):581 – 589, 1996. Atomic Collisions in Solids. 42
- [86] Michael Wahl. *Experimentelle Untersuchung zur Zerstäubung von Metall-Clustern unter Verwendung der UV/VUV-Photoionisation*. PhD thesis, Universität Kaiserslautern, 1995. 42, 43, 71, 72

- [87] Lars Breuer. *Aufbau einer Apparatur zur Photoionisation zerstäubter Teilchen mittels durchstimmbarer VUV-Strahlung*. 2010. 62
- [88] Matthias Herder. Charakterisierung einer  $c_{60}^+$ -clusterionenquelle für die massenspektrometrische oboflächenanalytik, 2012. 43, 58, 59
- [89] L.V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 20(5):1307, 1965. 45
- [90] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and Krainov V.P. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 64(6):1191, 1986. 45
- [91] Zur verfügung gestellt von m. herder. 56
- [92] Robert M. Braun, Paul Blenkinsopp, Steve J. Mullock, Clive Corlett, Kenneth F. Willey, John C. Vickerman, and Nicholas Winograd. Performance characteristics of a chemical imaging time-of-flight mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 12(18):1246–1252, 1998. 56
- [93] Geoffrey Taylor. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 280(1382):383–397, 1964. 62
- [94] L.W. Swanson. Liquid metal ion sources: Mechanism and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 218(1-3):347 – 353, 1983.
- [95] R.G. Forbest. Understanding how the liquid-metal ion source works. *Vacuum*, 48(1):85 – 97, 1997. 62
- [96] Matthias Herder. Untersuchung zur messung der ionisierungswahrscheinlichkeit zerstäubter teilchen mittels lasergestützter flugzeit-massenspektrometrie, 2014. 65
- [97] Joseph Ladislav Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162(1-3):587 – 601, 1979. 66
- [98] Coherent GmbH. *Excistar<sup>TM</sup> XS200 / Excistar<sup>TM</sup> XS500 Operations Manual*, d135342[as] edition, October 2009. 67
- [99] S. Amirthapandian, F. Schuchart, and W. Bolse. A high resolution scanning electron microscope for in situ investigation of swift heavy ion induced modification of solid surfaces. *Review of Scientific Instruments*, 81(3):–, 2010. 69, 193

- [100] ATL Lasertechnik Advanced Technology Lasers. *Datenblatt ATLEX-I Serie*. 73
- [101] Lars Breuer, Andrew Kucher, Matthias Herder, Andreas Wucher, and Nicholas Winograd. Formation of neutral inmen clusters under c60 ion bombardment of indium. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(37):8542–8552, 2014. PMID: 24779393. 78, 79, 83, 91, 94, 97, 99
- [102] H. von Bergmann and U. Stamm. *Excimer Laser Technology*, chapter Principles of Excimer Lasers, pages 41–45. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005. 80
- [103] D. Willingham, A. Kucher, and N. Winograd. Strong-field ionization of sputtered molecules for biomolecular imaging. *Chemical Physics Letters*, 468(4-6):264 – 269, 2009. 87, 171
- [104] Shixin Sun, Christopher Szakal, Nicholas Winograd, and Andreas Wucher. Energetic ion bombardment of ag surfaces by c 60 + and ga+ projectiles. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16(10):1677–1686, 2005. 92
- [105] Z. Ma, S. R. Coon, W. F. Calaway, M. J. Pellin, D. M. Gruen, and E. I. von Nagy-Felsobuki. Sputtering of neutral and ionic indium clusters. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12(4):2425–2430, 1994. 93
- [106] Jonathan Bernstein, Eran Armon, Erez Zemel, and Eli Kolodney. Formation of indium carbide cluster ions: Experimental and computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(46):11856–11865, 2013. 94, 95, 96, 98
- [107] A Wucher, Z Ma, W.F Calaway, and M.J Pellin. Yields of sputtered metal clusters: the influence of surface structure. *Surface Science*, 304(1-2):L439 – L444, 1994. 95
- [108] A. Wucher and B. J. Garrison. Unimolecular decomposition in the sputtering of metal clusters. *Phys. Rev. B*, 46:4855–4864, Aug 1992. 98
- [109] A Wucher, C Staudt, S Neukermans, E Janssens, F Vanhoutte, E Vandeweert, R E Silverans, and P Lievens. On the internal energy of sputtered clusters. *New Journal of Physics*, 10(10):103007, 2008.
- [110] Lynelle K. Takahashi, Jia Zhou, Kevin R. Wilson, Stephen R. Leone, and Musahid Ahmed. Imaging with mass spectrometry: A secondary ion and vuv-photoionization study of ion-sputtered atoms and clusters from gaas and au. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16):4035–4044, 2009. 95

- [111] M. Mai, B. Weidtmann, M. Marpe, and A. Wucher. Ionization probability of sputtered indium atoms: Dependence on projectile impact angle. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 317, Part A(0):130 – 136, 2013. Proceedings of the 19th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC-19), Frauenchiemsee, Germany, 16-21 September 2012. 127
- [112] P. De Bievre and P.D.P. Taylor. Table of the isotopic compositions of the elements. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 123(2):149 – 166, 1993. 138
- [113] Z. Postawa, R. Paruch, L. Rzeznik, and B. J. Garrison. Dynamics of large ar cluster bombardment of organic solids. *Surface and Interface Analysis*, 45(1):35–38, 2013. 147, 154
- [114] Brian N. Jones, Vladimir Palitsin, and Roger Webb. Surface analysis with high energy time-of-flight secondary ion mass spectrometry measured in parallel with {PIXE} and {RBS}. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1714 – 1717, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. 147
- [115] M.J. Bailey, B.N. Jones, S. Hinder, J. Watts, S. Bleay, and R.P. Webb. Depth profiling of fingerprint and ink signals by {SIMS} and mev {SIMS}. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1929 – 1932, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis. 147
- [116] Alexander G. Shard, Rasmus Havelund, Martin P. Seah, Steve J. Spencer, Ian S. Gilmore, Nicholas Winograd, Dan Mao, Takuya Miyayama, Ewald Niehuis, Derk Rading, and Rudolf Moellers. Argon cluster ion beams for organic depth profiling: Results from a vamas interlaboratory study. *Analytical Chemistry*, 84(18):7865–7873, 2012. PMID: 22897795. 148
- [117] Alexander G. Shard, Felicia M. Green, Paul J. Brewer, Martin P. Seah, and Ian S. Gilmore. Quantitative molecular depth profiling of organic delta-layers by c60 ion sputtering and sims. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(9):2596–2605, 2008. PMID: 18254619.
- [118] Martin P. Seah, Steve J. Spencer, and Alex G. Shard. Depth resolution, angle dependence, and the sputtering yield of irganox 1010 by coronene primary ions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(39):11885–11892, 2013. PMID: 24010582. 148
- [119] Gregory X. Biddulph, Alan M. Piwowar, John S. Fletcher, Nicholas P. Lockyer, and John C. Vickerman. Properties of c84 and c24h12 molecular

- ion sources for routine tof-sims analysis. *Analytical Chemistry*, 79(19):7259–7266, 2007. PMID: 17822312. 154, 176
- [120] D. Willingham, A. Kucher, and N. Winograd. Molecular depth profiling and imaging using cluster ion beams with femtosecond laser postionization. *Applied Surface Science*, 255(4):831 – 833, 2008. Proceedings of the Sixteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, {SIMS} {XVI}. 154
- [121] J. A. M. Pereira, E. F. Da Silveira, and K. Wien. Mev nitrogen bombardment of lif: From the nuclear to the electronic sputtering regimes. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 142(1-4):247–255, 1997. 163
- [122] P. K. Haff. Possible new sputtering mechanism in track registering materials. *Applied Physics Letters*, 29(8):473–475, 1976. 163
- [123] P.K. Haff and L.E. Seiberling. Anomalous sputtering at high energy. *Nature*, 290(5807):544–545, April 1981. 163
- [124] Erstellt mit freundlicher unterstützung von daniel severin. 192



# A Anhang

## A.1 Das Spektrometer als teilweise gefüllter Kondensator

Als vereinfachtes Bild kann das Spektrometer als ein Plattenkondensator angesehen werden. Dabei bildet die Eintrittsöffnung des Spektrometers die eine Hälfte des Kondensators und die Probe die andere Hälfte.

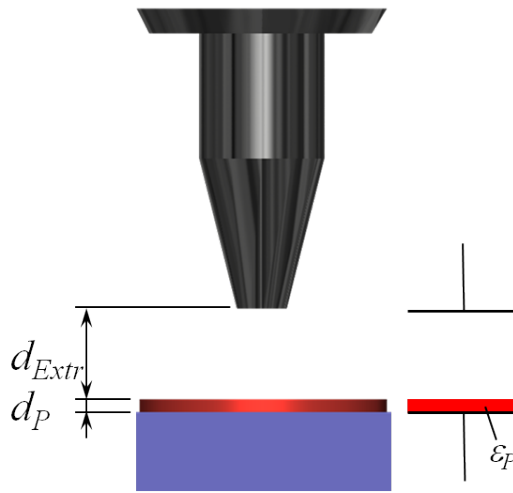
Bei einer metallischen Probe mit dem Abstand  $d_0$  zwischen Probenoberfläche und Eintrittsöffnung ergibt sich somit für die elektrische Feldstärke  $\vec{E}_0^{Extr}$  welche durch das Extraktionsfeld bei einer Extraktionsspannung  $U_0$  hervorgerufen wird

$$|\vec{E}_0^{Extr}| = \frac{U_0}{d_0}. \quad (\text{A.1})$$

Etwas anders stellt sich die Situation bei einer isolierenden Probe dar. In diesem Fall ist der Kondensator teilweise mit einem Dielektrikum gefüllt und dessen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_D$  muss bei der Betrachtung der Felder berücksichtigt werden.

Als Ersatzschaltbild ergeben sich zwei Kondensatoren, welche in Reihe geschaltet sind und somit der eine Kondensator, welcher von der Probe der Dicke  $d_D$  dargestellt wird mit dem Dielektrikum gefüllt ist. Der Abstand zwischen der Probe und der Eintrittsöffnung wird im Experiment derart eingestellt, dass der Abstand zwischen Spektrometer und Probenoberfläche konstant  $d_0$  beträgt. In beiden Fällen ist die Fläche der beiden Kondensatorplatten  $A$ .

Bei einer derartigen Reihenschaltung sind die Ladungen  $Q_D$  und  $Q_1$ , welche sich



**Abbildung A.1:** Das Spektrometer als Kondensator. Hierbei stellt die Probe ein Dielektrikum dar, welches in den Kondensator eingebracht wird. Als Ersatzschaltbild kann die Situation als zwei in Reihe geschaltete Kondensatoren angesehen werden, wobei einer mit einem Dielektrikum gefüllt ist.

## A Anhang

den Kondensatorplatten befindet identisch und wird daher im Weiteren mit  $Q$  bezeichnet. Des weiteren gilt für die Ladung

$$Q = C_{Extr}U_{Extr} = C_P U_P, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $C_i$  und  $U_i$  bezeichnen hierbei die jeweiligen Kapazitäten und Spannungen die an den beiden Kondensatoren abfallen und für die Kapazitäten gilt

$$C_i = \varepsilon_0 \varepsilon_i \frac{A}{d_i}. \quad (\text{A.3})$$

Die Größe  $\varepsilon_0$  beschreibt dabei die Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_i$  die relative Dielektrizitätszahl des entsprechenden Mediums ist und für den Raum zwischen Probenoberfläche den Wert  $\varepsilon_{Extr} = 1$  annimmt.

Entscheidend für die Extraktion der zerstäubten Teilchen ist die Feldstärke im Raum oberhalb der Probe, welche sich aus der Spannung  $U_{Extr}$  welche über der Extraktionsstrecke  $d_{Extr}$  abfällt. Für das Verhältnis aus der Feldstärke ohne Dielektrikum  $|\vec{E}_0^{Extr}|$  zur Feldstärke mit Dielektrikum  $|\vec{E}_{Extr}|$

$$\frac{|\vec{E}_{Extr}|}{|\vec{E}_0^{Extr}|} = \frac{U_{Extr}/d_{Extr}}{U_0/d_{Extr}} = \frac{U_{Extr}}{U_0}. \quad (\text{A.4})$$

Bei in Reihe geschalteten Kondensatoren ermittelt sich die Gesamtkapazität  $C_{ges}$  in dem die Einzelkapazitäten reziprok addiert werden. Somit ergibt sich

$$C_{ges} = \frac{C_{Extr} \cdot C_P}{C_{Extr} + C_P} \quad (\text{A.5})$$

für die Gesamtkapazität. Mit Hilfe dieses Ausdrucks lässt sich die Ladung  $Q$  über die Gesamtkapazität und die angelegte Spannung  $U_0$  gemäß

$$Q = C_{ges} \cdot U_0 \quad (\text{A.6})$$

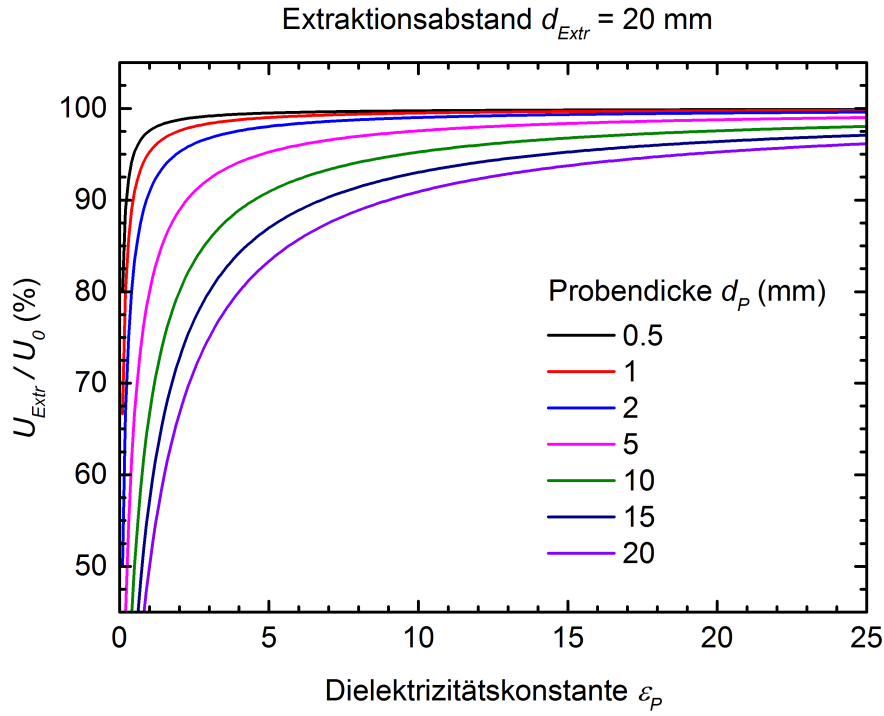
ausdrücken. Und somit ergibt sich mit den Gleichungen (A.2) und (A.3)

$$\frac{U_{Extr}}{U_0} = \frac{C_{ges}}{C_{Extr}} = \frac{C_P}{C_{Extr} + C_P} \quad (\text{A.7})$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke für  $C_P$  und  $C_{Extr}$  gemäß Gleichung (A.3) ergibt sich somit

$$\frac{U_{Extr}}{U_0} = \frac{1}{1 + \frac{d_P}{\varepsilon_P d_{Extr}}}. \quad (\text{A.8})$$

### A.1 Das Spektrometer als teilweise gefüllter Kondensator

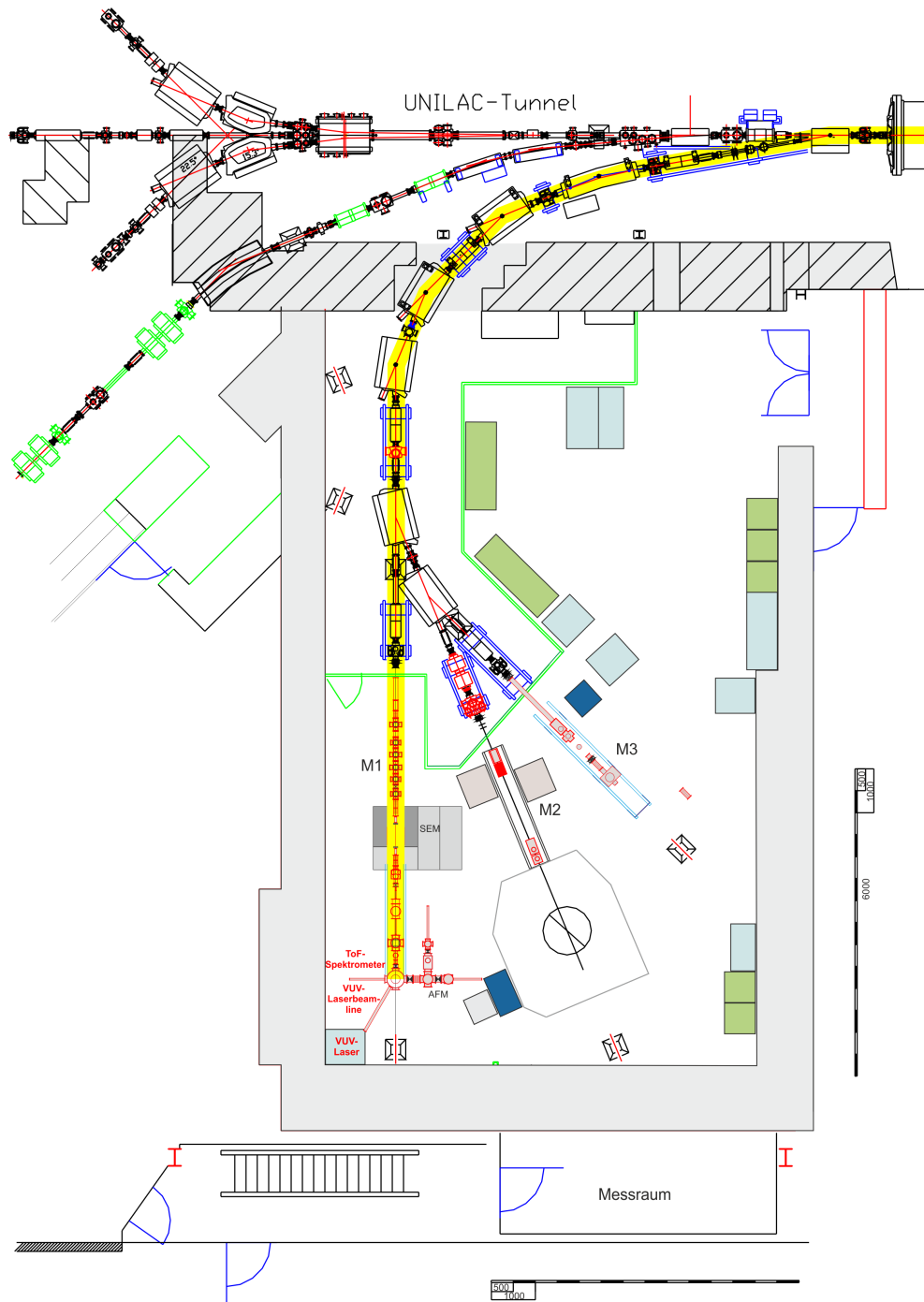


**Abbildung A.2:** Abhängigkeit des Verhältnisses aus Extraktionsspannung mit und ohne Dielektrikum. Als Abstand zwischen Probe und Spektrometer wurden 20 mm gewählt.

Somit ist der Einfluss auf das Extraktionsfeld durch die Probe umso größer, je kleiner deren Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_P$  und je größer deren Dicke  $d_P$  ist.

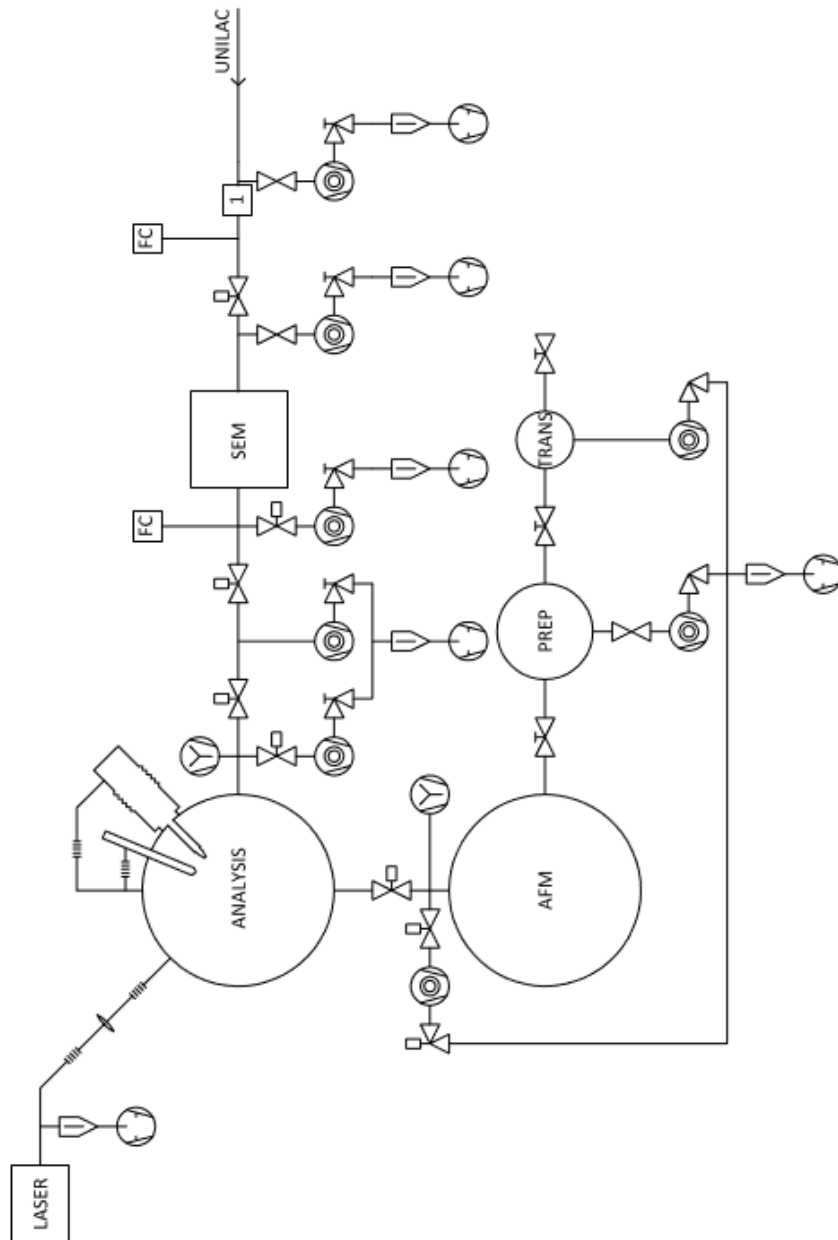
In Abbildung (A.2) ist die Abhängigkeit des Verhältnisses aus  $U_{\text{Extr}}$  und  $U_0$  für verschieden Probendicken  $d_P$  von der Dielektrizitätskonstanten der Probe  $\varepsilon_P$  für einen Abstand zwischen Probenoberfläche und Extraktionsöffnung  $d_{\text{Extr}}$  von 20mm aufgetragen.

## A.2 Übersicht über den M-Zweig



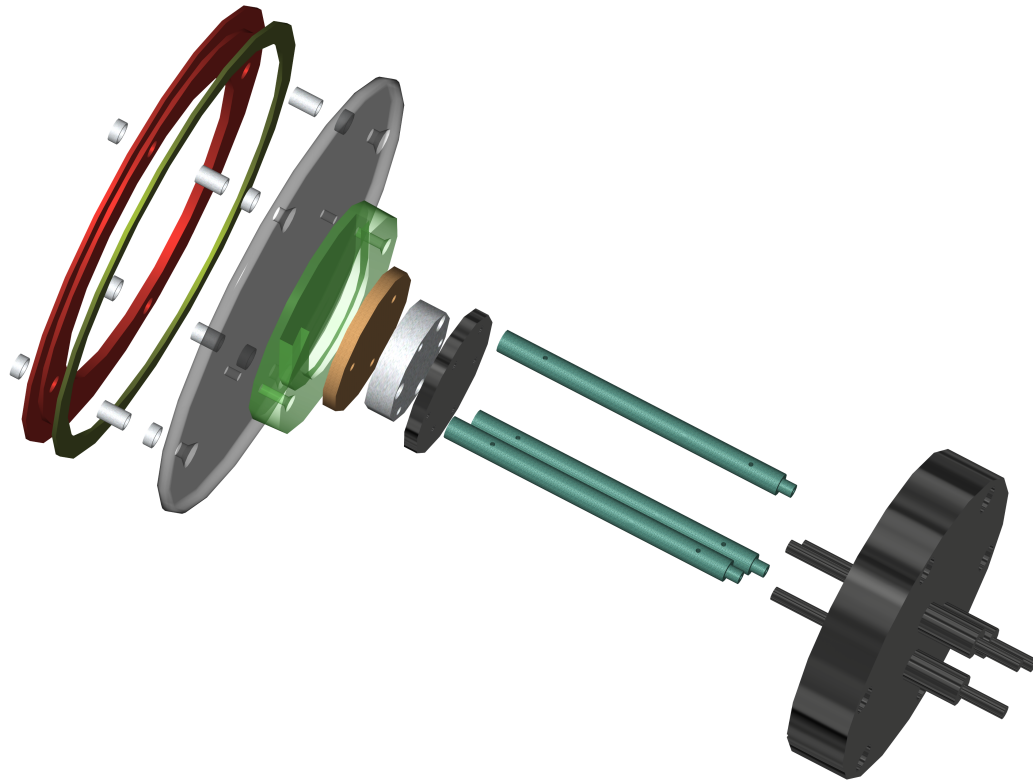
**Abbildung A.3:** Übersicht über den M-Zweig an der GSI. Der Strahlengang zum ToF-Spektrometer ist gelb hinterlegt [124].

## A.3 Vakuum-System des MeV-ToFs am M-Zweig der GSI



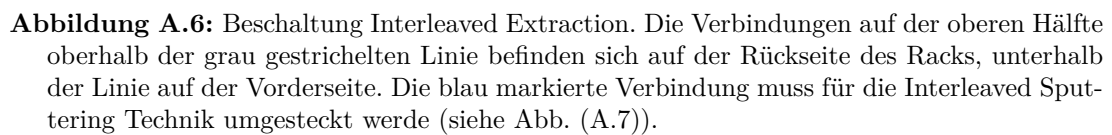
**Abbildung A.4:** Vakuumsystem der Anlage zur MeV-SNMS. 1: Strahlanalyse und Appertur, FC: Faraday-Cups zur Strahlstrommessung, SEM: In-Situ Rasterelektronenmikroskop[99], Analysis: Bestrahlungskammer zur Flachwinkelbestrahlung und für MeV-SIMS/SNMS-Messungen, Laser: ATLEX-F<sub>2</sub>-Excimer-Laser, AFM: In-Situ STM/AFM-Kombination, Prep: Präpartionskammer mit MCP-LEED, Trans: Transferkammer mit Probenschleuse

## A.4 Drahtnetz-Detektor an der GSI

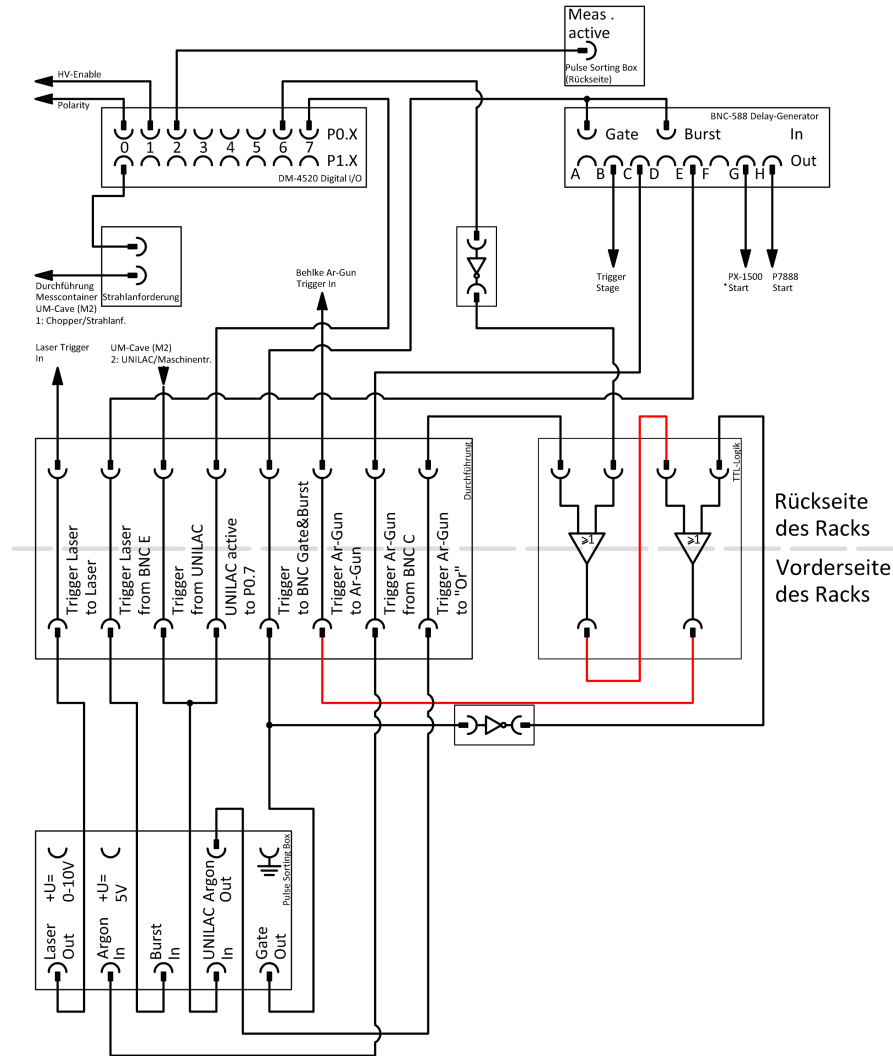


**Abbildung A.5:** Aufbau des Drahtnetz-Detektors an der GSI.

Abbildung (A.5) Explosionszeichnung des Drahtnetz-Detektors an der GSI. Das Drahtnetz wird zwischen dem roten und dem grünen Ring am linken Bildrand gespannt. Die weißen Röhrchen dienen der elektrischen Isolation des Gitters gegenüber dem transparent dargestellten vergoldeten Kollektor. Da der Detektor mit einem Durchmesser von 10cm auf einem DN-40-CF-Flansch montiert werden muss, besteht dieser aus zwei Teilen. In grün-transparent ist die Nut, welche die kupferfarbend dargestellte Trägerplatte aufnimmt, eingezeichnet. Diese Platte muss mit Hilfe des darunterliegenden Isolators elektrisch isoliert gegenüber der Basisplatte mit den drei Trägern aufgebaut werden. Mit Hilfe von zwei der drei in den Flansch eingelassenen elektrischen Durchführungen können sowohl der Kollektor als auch das Drahtnetz kontaktiert werden, um die notwendige Hochspannung anzulegen und das Messsignal aus dem Vakuum herauszuführen.



## A.6 Beschaltung des Experiments - „Interleaved Extracion“ und „Interleaved Sputtering“



**Abbildung A.7:** Beschaltung Interleaved Extraction und Interleaved Sputtering. Die Verbindungen auf der oberen Hälfte oberhalb der grau gestrichelten Linie befinden sich auf der Rückseite des Racks, unterhalb der Linie auf der Vorderseite. Die rot markierte Verbindung muss für die Interleaved Extraction Technik ohne Interleaved Sputtering umgesteckt werden (siehe Abb. (A.6)).



## A.7 Verbindung zwischen dem Messcontainer und Cave

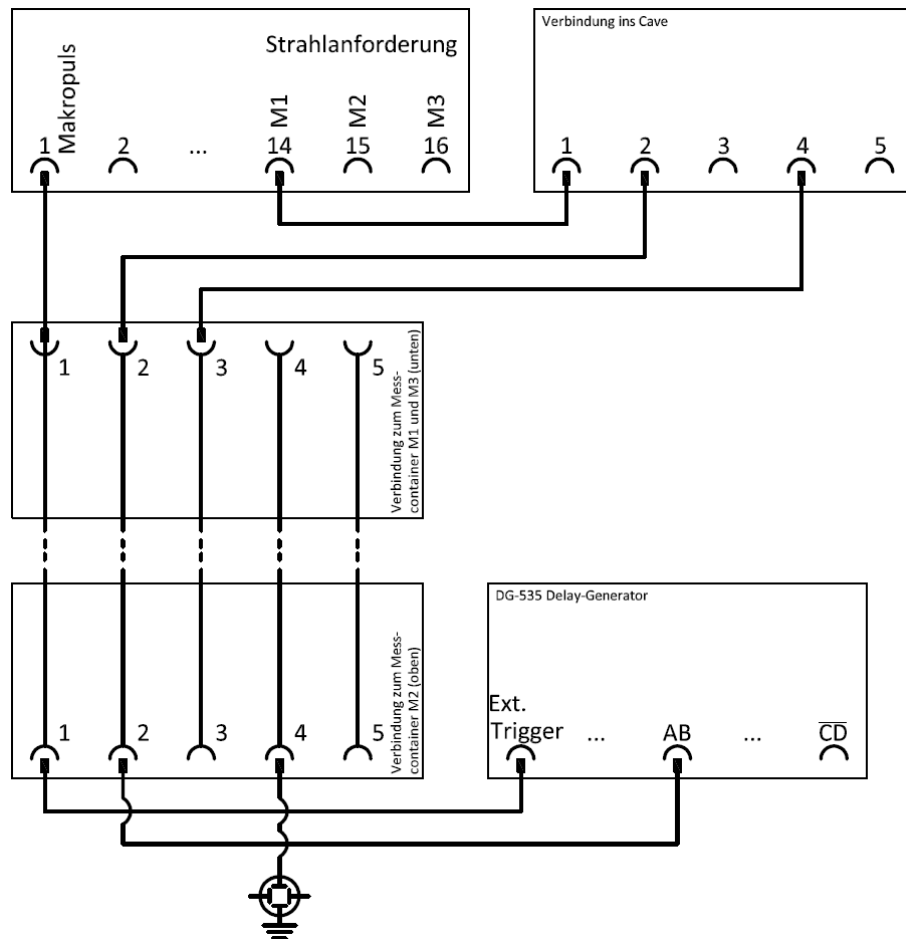


Abbildung A.8: Allgemeine Beschaltung innerhalb der Messcontainer.



# Danksagung

An dieser Stelle ist es an der Zeit Danke zu sagen. Danke an alle Personen, die mich während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben, ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein ganz besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Wucher, der mir ermöglicht hat diese Arbeit anzufertigen und Teil seiner Arbeitsgruppe zu sein. Bei neuen Ideen hatte ich immer freie Hand diese auszuprobieren und konnte mich auf seine Unterstützung verlassen. Während meiner Promotion konnte er mir immer wieder neue Denkanstöße geben, wenn ich bei der Interpretation von Messdaten oder der Entwicklung von Experimenten in eine Sackgasse geraten war.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Christina Trautmann, die sich bereiterklärt hat diese Arbeit innerhalb kürzester Zeit zu begutachten. Vielen Dank!

Ich danke meinen Eltern, die mir erst das Studium ermöglicht haben. Während der gesamten Zeit des Studiums und der Promotion haben sie mich unterstützt, standen mir mit Rat und Tat zur Seite. Sie hatten immer ein offenes Ohr für mich und haben mich aufgebaut, wenn es mal wieder nicht so lief, wie man es sich wünscht. Vielen Dank!

Mein Dank gebührt auch meiner Freundin Katharina, die mich während des Studiums und der Promotion begleitet und mir auch in stressigen Phasen den Rücken freigehalten hat. Nicht zuletzt hat sie mir auch immer wieder gezeigt, dass es auch noch eine Welt außerhalb von Laboren, Lehrbüchern und Papern gibt. Danke sehr!

Danke an die gesamte Arbeitsgruppe Wucher für die tolle Atmosphäre und die Hilfe in allen Lebenslagen. Vielen Dank für die vielen Diskussion und unzähligen gemeinsamen Stunden beim Schrauben im Labor.

Insbesondere möchte Matthias Herder danken, der im Rahmen dieser Doktorarbeit sein Bachelor- und Masterarbeit angefertigt hat. Vielen Dank für die Unterstützung und Hilfe, insbesondere bei programmiertechnischen Problemen.

Ein großer Dank gilt auch den Technikern und Mitarbeitern der Werkstätten, welche mich stets tatkräftig Unterstützt haben, sei es wenn ein Plattenventil einen Transferstab verbogen hat oder einfach ein neues Teil nach

## A Anhang

einer handschriftlichen Skizze gefertigt werden sollte.

Insbesondere gebührt hier mein Dank Werner Saure, dem Elektroniker unserer Arbeitsgruppe, der durch sein Engagement einen großen Anteil am Erfolg dieser Arbeit hatte. Sei es wenn es darum ging alte Geräte zu reparieren, oder auch neue Geräte in kürzester Zeit zu entwickeln und zu bauen, auch wenn nachträgliche Änderungen alle fünf Minuten umgesetzt werden mussten.

An dieser Stelle möchte ich mich auch herzlich bei Tobias Roos bedanken, der mich in die Kunst des Drehens und Fräsens eingeführt hat, so dass benötigte Teile auch nachts um zwei selber angefertigt werden konnten.

Mein Dank gilt auch Heinz Schönberg, der einen Großteil der benötigten Bauteile, angefangen bei Vakuumrezipienten über Probenträger bis hin zu Keramik-Isolatoren. Insbesondere gilt ihm mein Dank für die Neuanfertigung des komplizierten, zentralen Isolators der  $C_{60}$ -Quelle, der sich in der Bunsenbrenner-Flamme als doch nicht ausbrennbar herausgestellt hat.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt auch Florian Meinerzhagen, der mit mir Wochen und Monate an der GSI verbracht hat, ohne den ein Aufbau des Experiments nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für die gemeinsamen Messaufenthalte.

Ein großer Dank gilt auch Dr. Daniel Severin und Dr. Markus Bender von der GSI, die mich nicht nur bei der Vorbereitung der Experimente und den Abläufen an der Beschleunigeranlage unterstützt haben, sondern auch jederzeit zu Diskussionen bereit waren. Vielen Dank.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Freunden und allen anderen die hier nicht einzeln genannt wurden, aber zur erfolgreichen Anfertigung dieser Arbeit beigetragen haben. Vielen Dank für eure Unterstützung!

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die benannten Hilfsmittel und Quellen verwendet wurden. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Die vorliegende Dissertation wurde ausschließlich in diesem Promotionsverfahren eingereicht.

Der angestrebte Doktorgrad ist gemäß §1 Satz 2 der Promotionsordnung der eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Duisburg den, 14. Januar 2015

Lars Breuer